

حركة امتزاز فلز الزنك على حمأة نشطة

لعجال طرباق^{1,2}، أحمد رضا يدو¹، عبد المالك شرقي^{1,3}، بوبكر ناجمي¹

¹مخبر دراسة وتطوير تقنيات معالجة وتنقية المياه والتدبير البيئي، قسم الكيمياء، المدرسة العليا للأساتذة الشيخ محمد البشير الإبراهيمي بالقبة، الجزائر العاصمة، الجزائر.

² قسم الفيزياء، المدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمان بالأغواط، الجزائر.

³ مخبر علوم وتقنيات البيئة، المدرسة المتعددة التقنيات، الحراش، الجزائر.

المؤلف المرسل. طرباق لعجال العنوان: قسم الفيزياء، المدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمان بالأغواط، الجزائر

الهاتف: +213791885243. الفاكس: +21321282067. البريد الإلكتروني: Ladje17@gmail.com

Doi 10.5281/zenodo.7991173

تاريخ القبول: 25 نوفمبر 2021

تاريخ الإرسال: 12 مارس 2021

الملخص (Abstract): إنّ الغاية من هذا العمل تتمين حمأة نشطة بتوظيفها في إحدى عمليات المعالجة وتنقية مياه الصرف وذلك بدراسة امتزازها لفلز الزنك. شملت الدراسة في البداية جمع وتحضير عينات من الحمأة النشطة للتحليل الكيميائي والتجريب. بين التحليل الكيفي بالأشعة تحت الحمراء عن وجود مجموعات وظيفية مميزة على سطح الكتلة الحية. تأكدنا من قابلية المادة الحية لامتزاز الفلز من الصورة المقربة لسطح الكتلة الحية بالتحليل بواسطة المسح المجهر الإلكتروني ومن نتائج التحليل الكمي والكيفي العنصري بواسطة بث الطاقة (EDX) للفلزات الموجودة على السطح. أظهرت دراسة حركة الامتزاز للكتلة الحية المنشطة بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) قدرة استيعاب معتبرة مقارنة بقدرة استيعاب الكتلة الحية الخام في الظروف المخبرية المثلى. عند قيمة رقم هيدروجين تساوي 6 و تركيز ابتدائي للزنك مساو الى 100 mg/L بلغ الحد الأقصى لسعة الامتزاز قيمة 85 mg Zn/g بالنسبة للكتلة الحية المعالجة و 60 mg Zn/g بالنسبة للكتلة الحية الخام. أما حركة الامتزاز فكانت شبيهة بنموذج الرتبة الثانية حيث معامل التصحيح لهذا النموذج كان يساوي الواحد بالتقريب.

كلمات مفتاحية keywords: الامتزاز على مادة حية، حمأة نشطة، الزنك، نموذج لونغمير، حركة

الامتزاز.

ABSTRACT

The purpose of this work is to valorize activated-sludge by employing it in a wastewater treatment processes by studying its ability to adsorb zinc metal. The study initially included the collection and preparation of activated-sludge samples for chemical analysis and experimentation. Infrared qualitative analysis showed the presence of distinct functional groups on the surface of the

biomass. We were able to confirm the biomass ability to adsorb the metal by analyzing the close-up image of the biomass surface using the scanning electron microscopy, and from the quantitative and qualitative elemental analysis by means of X-ray energy emission (EDX) of the metals on the surface.

The adsorption kinetic study of the biomass activated with NaOH showed a fairly large absorption capacity compared to the raw biomass in optimal laboratory conditions. At a pH equal to 6 and an initial concentration of zinc equal to 100 mg/l, the maximum adsorption capacity reached a value of 85 mg Zn /g for the treated biomass and 60 mg Zn / g for the raw living mass. As for the adsorption kinetic, it was similar to the second- order model, where the correction factor of this model was approximately equal to one.

Key words: adsorption, Activated Sludge, Zinc, Langmuir Model, adsorption kinetic.

1-المدخل (Introduction): إنّ النشاط البشري يؤثر بشكل كبير على البيئة، وبالأخصّ الأنشطة الصناعية التي تخلف تلوثاً كبيراً. يمكن أن تكون هذه الملوثات عضويّة أو غير عضويّة المنشأ، ومنها الفلزات السامة التي لها آثار سلبية ضارة على البيئة. لذا يعدّ تلوث المياه بالفلزات السامة الناتجة عن مياه الصرف الصناعي مشكلة بيئية عالمية. والصناعات المسؤولة عن تلوث مياه الصرف الصحي بالفلزات الثقيلة هي: التعدين ومعالجة المعادن وصناعة الأصباغ والطلاء والتصوير الفوتوغرافي. ولأنّ الفلزات غير قابلة للتحلل البيولوجي ولها قابليّة للتراكم في الأنسجة الحيّة المتواجدة في المياه، فإن إزالتها من مياه الصرف الصحي يفرض قانوناً في الوقت الحاضر [1].

يظهر من نتائج البحوث المنشورة في ميدان المحافظة على البيئة من التلوث أن الطرائق التقليدية لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي قد تكون غير مجدية اقتصادياً، بما في ذلك: التبادل الأيوني والترسيب الكيميائي والترشيح الفائق والتخثر والطفو وتكوين المعقدات والمعالجة الكهروكيميائية والمعالجة البيولوجية والترسيب الكهروكيميائي. إن تكاليف الطرائق المذكورة سابقاً مرتفعة نسبياً مما يصعب تنفيذها في البلدان النامية، لذا هناك حاجة ماسة للبحث عن طرائق بديلة بسيطة للمعالجة لا تتطلب تقنيات معقدة تكون غير مكلفة تعتمد على الموارد المحلية المتجددة. لذا تعدّ عمليتا الامتزاز والتبادل الأيوني طريقتين بديلتين محتملتين لمعالجة المياه ومياه الصرف. ولطريقة الامتزاز مزايا كثيرة لأن تصميمها بسيط وتكلفتها منخفضة [2، 3، 4، 5].

في الآونة الأخيرة أعدت ونشرت بحوث تخص استخدام مواد حيوية (بيولوجية) لإزالة الفلزات السامة من مياه الصرف الصحي [6] منها على سبيل المثال: البكتيريا [7، 8] والطحالب [9، 10] والفطريات [11]، وهي كلها كائنات حية دقيقة. كما استخدمت مواد حيوية أخرى كالحمأة النشطة [12] والتي تتكوّن من أنواع مختلفة من الكائنات الحية الدقيقة وخاصة البكتيريا والفطريات والخمائر والطحالب والكائنات الأولية (protozoa)، وهي من مخلفات محطات معالجة مياه الصرف الصحي بيّنت بعض الأبحاث قدرتها العالية على الامتزاز [13، 14].

بالنظر لما تقدم كانت الغاية من هذا العمل الإسهام في تامين الكتلة الحية لحمأة نشطة، تتكون في بيئة محلية، كمادة من مخلفات محطة تنقية المياه الصناعية وذلك بدراسة حركة امتزاجها لفلز الزنك وتقييم مدى كفاءتها في إزالة الفلز من محاليل مائية قياسية محضرة في المختبر. نعلل اختيارنا لهذا الفلز نظرا لسميته والاستخدام المكثف له في كثير من الفروع الصناعية وكذا سرعة ذوبانه في الماء.

2-المواد والطرائق (Materials and methods):

الأدوات:

الحمأة النشطة:

جمعت الحمأة من حوض التهوية (aeration tank) لمحطة التنقية لمصنع الجبن والألبان ببودواو ولاية بومرداس. اخترنا هذه المحطة بافتراض أن مكونات مياه الصرف تكون محملة بكمية معتبرة من المواد العضوية وكمية قليلة من العناصر الكيميائية تنحصر في الفسفور والبوتاسيوم والمغنيزيوم والكالسيوم وبقايا من الفلزات أي المعادن الثقيلة كالحديد وغيره، وهذا نظرا لنوعية نشاط المصنع والذي هو عبارة عن تحويل مواد حية طبيعية إلى الجبن والألبان.

الطرائق:

تحضير الكتلة الحية:

نستخلص الحمأة على هيئة راسب باستعمال جهاز الطرد المركزي نوع Chermle Z380 بسرعة 3500 دورة في الدقيقة لمدة 5 دقائق. نفحص الحمأة إن كانت تحتوي على بعض الفلزات الثقيلة، وذلك بمزج 5 ml من الرشاحة وأربع قطرات من محلول مائي من EDTA(0.001M) و 2 ml من محلول موقى لـ $\text{NH}_3|\text{NH}_4\text{Cl}$ ، ونتأكد من خلو الحمأة من فلزات ثقيلة إذا تغير اللون إلى الأزرق [15]. بهدف الفصل الكلي للشوارد المعدنية العالقة بالحمأة نغسل الراسب بالماء المقطر عدة مرات، ثم نجففه في فرن عند درجة حرارة 60°C لمدة 48 ساعة. بعد تجفيف الكتلة الحية نطحنها بأداة طحن يدوية وبعدها نغريها باستعمال غرابيل التحليل صنع © نوع AS200 مشبكة بفتحات بين $100\ \mu\text{m}$ و $250\ \mu\text{m}$ ، ثم نحفظها في علب بلاستيكية ونضعها داخل ثلاجة عند درجة حرارة 4°C من أجل تقادي أي تغير في خصائصها [15].

المعالجة الأولية الكيميائية للكتلة الحية:

تهدف هذه المعالجة إلى تنشيط عدد من مواقع الامتزاز على سطح الكتلة الحية، دون أن تغير من بنيتها [16]. المعالجة تكون بمحلول أساسي. نأخذ بيشر سعة 1L نضع فيه 500 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.2M)، بعدها نضيف

50 g من الكتلة الحية الخام، نترك المزيج في هزاز مغناطيسي Heidolph نوع MR30001K يدور بسرعة (W) قيمتها 250 دورة/ دقيقة لمدة 12 ساعة، بعدها نفصل الكتلة الحية باستعمال أوراق الترشيح. نوع

MN-Fil (713)، ثم نجف الرشاحة في فرن نوع MEMERT عند 60°C لمدة 48h، و أخيرا نطحن الكتلة الحية ونغريها [15].

طرائق التحليل: استعملنا في هذا العمل عدة طرائق تحليل من بينها:

التحليل بمطياف الأشعة تحت الحمراء: الجهاز المستعمل في التحليل هو من نوع Perkin-Elmer System 2000، وهو مجهز بكواشف Hg-Cd-Te، يعمل هذا الجهاز في مجال من الأعداد الموجية cm^{-1} (580-7800)؛

التحليل بواسطة المسح المجهر الإلكتروني (SEM): الجهاز المستعمل في التحليل هو من نوع LEO 1430 VP؛

التحليل بمطياف البث الذري بالحث البلازمي المزدوج (ICP-EAS): تفصل الرشاحة عن الكتلة الحية ونحدد تراكيز الفلزات بجهاز: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES) نوع Varian Liberty 100 (Varian Australia, Mullgrave, Australia)

دراسة امتزاز الفلزات الثقيلة على المادة الحية:

ندرس الامتزاز على المادة الحية للزنك باستعمال مفاعل خط مغلق (SYSTEM EN BATCH).

تأثير القيمة الابتدائية لمقدار رقم الهيدروجين على سعة الامتزاز:

نحضر مجموعة من ارلنماير تحتوي حجم 200 ml من محلول مائي، تكون قيمة تركيز الزنك 100 mg/l و 50 mg/l وقيمة تركيز الكتلة الحية الخام المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم 1 mg/l. نغير في قيمة رقم الهيدروجين من 1 إلى 6. نترك المزيج تحت سرعة خلط 150 دورة/ الدقيقة لمدة 12h، بعدها نحسب التركيز المتبقي للملوث في المحلول، ونحسب سعة الامتزاز حسب العلاقة التالية :

$$q = \frac{C_i - C_e}{X}$$

حيث:

q: سعة الامتزاز بـ (mg/g)، C_i : التركيز الابتدائي للملوث (mg/l)، C_e : التركيز عند التوازن (mg/l)،

X: تركيز الكتلة الحية بـ (g/l)

تأثير تركيز الكتلة الحية:

في مجموعة من ارلنماير ذات سعة 200 ml والتي تحتوي على 100 ml من محلول فلز الزنك وكتلة حية بتراكيز متغيرة في المجال 0.5 - 4 g/l. نتابع تغير سعة التبادل الشاردي بدلالة تركيز الكتلة الحية في الظروف التالية:

$$C_0 = 100 \text{ mg/l}, W = 150 \text{ tr/min}, pH = 6, \theta = 25^{\circ}\text{C}, t_c = 12h$$

اخترنا تركيز الكتلة الحية أقل من 5 g/l لأنه توجد هناك علاقة عكسية بين سعة الامتزاز وتركيز الكتلة الحية، أي كلما نقص التركيز زادت سعة الامتزاز.

دراسة التوازن (إيزوثرم الامتزاز):

تحقق هذه الدراسة بين التركيز الابتدائي للمحاليل الغليظة مع كتلة 1g من الكتلة الحية، بعدها نحسب التركيز النهائي للمحاليل C_e . نرسم سعة الامتزاز q_e بدلالة التركيز عند التوازن C_e ومن خلاله نحدد السعة الأعظمية للامتزاز q_{max} .

النماذج الرياضية لايزوثرم الامتزاز:

نموذج لونغمير:

تعطى معادلة لونغمير بالشكل التالي [17]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{b q_{max}}$$

نرسم منحنى $\frac{C_e}{q_e}$ بدلالة C_e . ونقدر من المنحنى قيم عوامل لونغمير b و q_{max} .

تطبيق نموذج فراندلش: يستعمل هذا النموذج كثيرا في وصف آلية الامتزاز متعددة الطبقات، ويعطى

بالمعادلة التالية:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

نقدر قيم عوامل فراندلش K_f و n من المنحنى الذي يمثل $\ln(q_e)$ بدلالة $\ln(C_e)$.

دراسة الحركة:

تتم هذه الدراسة في محلول مقدار حجمه 500 ml يحتوي على كتلة حية خام أو كتلة حية معالجة بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH). في الظروف التالية:

$$X = 1 \text{ g/l}, C_0 = 50 \text{ mg/l}, W = 150 \text{ tr/min}, pH = 6, \theta = 25^\circ C, t_c = 24h$$

نأخذ عينات من المزيج للتحليل في لحظات معينة من المجال الزمني (0 - 24)h من أجل المتابعة الزمنية لتغير سعة الامتزاز. الهدف من هذه الدراسة هو معرفة الزمن اللازم لحدوث التوازن وكذلك تحديد رتبة حركة الامتزاز. ونطبق للغرض السابق نموذج الحركة الشبيهة بالرتبة الأولى ونموذج الحركة الشبيهة بالرتبة الثانية ونموذج الانتشار بين الدقائق.

تطبيق نموذج الحركة الشبيهة بالرتبة الأولى:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

يطبق نموذج الحركة الشبيهة بالرتبة الأولى عندما تتحقق العلاقة المعطاة الأخيرة السابقة برسم تغير المقدار $\log_{10}(q_e - q_t)$ بدلالة زمن الاتصال t .

تطبيق نموذج الحركة الشبيهة بالرتبة الثانية:

يطبق النموذج في الظروف التي تتحقق فيها المعادلة التالية:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

وهي تتحقق برسم تغير المقدار $\frac{t}{q_t}$ بدلالة زمن الاتصال t .

نموذج الانتشار بين الدقائق:

من أجل معرفة المرحلة البطيئة في تقدم الامتزاز نطبق نموذج الانتشار بين الدقائق، يستعمل هذا النموذج كثيرا في ظاهرة الامتزاز على المادة الحية [18]. وفق المعادلة التالية:

$$q = f\left(\frac{D X t}{r_p^2}\right)^{0.5} = k_p X t^{0.5}$$

حيث: r_p : نصف قطر الجسيم الممتز (بالمتر)، D : معامل الانتشار، t : زمن الاتصال، k_p : سرعة الانتشار داخل الدقائق $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$

تحتسب سرعة الانتشار بين الدقائق من رسم منحني سعة الامتزاز الحيوي بدلالة $t^{0.5}$ [19].

ميل المستقيم المتعلق ببداية الامتزاز يسمح لنا بحساب عوامل هذا النموذج ويحدد المرحلة الحدية في تقدم الامتزاز.

3-النتائج والمناقشة (Results and discussion):

دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء:

من دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للكتلة الحية الخام والمعالجة كما بالشكل (1)، وحسب قيم تواتر مختلف العصابات المدونة في الجدول رقم (1)، تبين وجود وظائف أمينية وأميدية وكربوكسيلية وروابط ببتيدية مصدرها المركبات البروتينية ومواد متعددة السكريات والدهون المكونة للحماة الناتجة من مخلفات تنقية مياه صناعة الجبن والألبان.

الصور المجهرية لسطوح مادة الحماة النشطة:

حصلنا على الصور السطحية للحماة الخام وللحماة المعالجة قبل وبعد تشبعهما بفلز الزنك كما هو موضح في الاشكال (2)، (3) و(4)، (5). بعد المسح المجهرى الالكتروني SEM تبين لنا أن شكل سطح الكتلة الحية يختلف باختلاف نوع المعالجة، كما أدى امتزاز فلز الزنك إلى تشكل ركام على سطح الحماة والذي قد يكون بسبب تشكل معقد بين الفلز وسطح الحماة. أظهر التحليل العنصري بيث الطاقة للأشعة السينية بوضوح العناصر الموجودة على سطح الكتلة الحية وهي: الكربون (C) والمغنسيوم (Mg) والأكسجين (O) والكبريت (S) والألمنيوم (Al) والسليسيوم (Si) والبوتاسيوم (K) والكالسيوم (Ca) والحديد (Fe) والكلور (Cl)، وأظهر الفرق بين الكتلة الحية الخام والمعالجة بهيدروكسيد الصوديوم وذلك بظهور عنصر الصوديوم على سطحها كما بالشكلين (4) و(5). كما نلاحظ ظهور فلز الزنك على سطح الكتلة الحية الخام والمعالجة وذلك بعد تشبعهما بهذا الفلز كما هو مبين في الشكلين (8) و(9).

تأثير القيم الابتدائية لرقم الهيدروجين:

نتائج تأثير عامل الرقم الهيدروجيني الابتدائي على سعة الامتزاز بالنسبة للزنك من أجل كتلة حية خامه ومعالجة بهيدروكسيد الصوديوم مقدمة في الشكلين (10) و(11). إن امتزاز فلز الزنك بدلالة

تغير المقدار الابتدائي لرقم الهيدروجين في الأشكال السابقة أظهرت بوضوح أن قيمة رقم الهيدروجين لها دور مهم في عملية امتزاز الزنك من قبل الكتلة الحية الخام والمعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم. في ظروف درجة حموضة منخفضة ارتفعت سعة امتزاز الزنك وهذا بسبب تثبيت البروتونات بمواقعها، ومع زيادة الرقم الهيدروجيني زادت قدرة الامتزاز تدريجياً حيث بلغت أكبر قيمة عند الرقم 6 وهذا ما يتوافق مع النتائج التي تحصل عليها (Chunping Yang et al. 2010) [20] حيث وجد أن امتزاز الزنك على حمأة نشطة يزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني. فمثلاً وجدنا أن عند تركيز ابتدائي 100 mg/l وعند قيمة رقم الهيدروجين مساو 1 كانت قيمتا قدرتي استيعاب المادة الحية الخام والمادة الحية المعالجة تساويان على الترتيب 15 mg/l و 9.7 mg/l من الزنك، أما عند قيمة رقم هيدروجين مساو 6 فبلغت قدرتا استيعاب المادة الحية الخام والمادة الحية المعالجة القيمتين 62.79 mg/g و 77.31 mg/g من الزنك على الترتيب. وهو ما يبين أن قدرة امتزاز المادة الحية المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يكون عموماً أحسن في الظروف الأخيرة. ويمكن في هذه الظروف إسهام حدوث ظاهرة ترسيب الزنك على شكل هيدروكسيدات في خفض تركيزه في الطور السائل، لأن الفلزات الثقيلة تترسب في أغلب الأحيان عندما تصبح قيمة رقم الهيدروجين محصورة بين 6 و 8، وهذا حسب التركيز الابتدائي وكذلك حسب ثابت انحلالية المركب المتكون. وهذا ما يبين أن قيمة رقم الهيدروجين الابتدائية لها دور مهم في ظاهرة الامتزاز على المادة الحية وأن رقم الهيدروجين عامل مؤثر على الظاهرة.

تأثير تركيز الكتلة الحية:

لتركيز مادة الكتلة الحية دور مهم في انتشار الممتز في مواقع امتزاز المادة. يتضح من كل المنحنيات، كما بالشكل 12 أن سعة الامتزاز تزداد مع نقص تركيز الكتلة الحية، حيث نلاحظ أنها تأخذ أكبر قيمة لها عند تركيز مساو 0.5 g/l ، وبعدها تتناقص إلى أن تصل الكتلة 2 g/l ومن هذه الأخيرة إلى 4 g/l تبقى السعة تقريباً ثابتة. كما نلاحظ أن المعالجة الكيميائية بمحلول هيدروكسيد الصوديوم أثرت إلى حد كبير على سعة امتزاز الزنك حيث فُدر الفارق بينهما حوالي 15 mg/g عندما يكون تركيز الكتلة الحية مساو 0.5 g/L وهي قيمة معتبرة بالنسبة للنتائج التي حصلنا عليها في هذه الدراسة.

دراسة الأيزوثرم:

إن الهدف من هذه الدراسة هو معرفة طبيعة التوازن الحاصل بين المادة الحية والفلز وكذلك تطبيق مختلف النماذج الرياضية واستخلاص ثوابت التوازن. وجد أن الزمن اللازم لحدوث التوازن هو حوالي 48h، حيث بلغت عنده قدرة الاستيعاب القيمتين: 100 mg/g و 110 mg/g بالنسبة للكتلة الحية الخام والكتلة الحية المعالجة على الترتيب. من خلال هذه النتائج نلاحظ أن سعة امتزاز الكتلة الحية بالنسبة للزنك معتبرة جداً وهذا راجع إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية التي يتميز بها فلز الزنك (حيث الكهروسلبية له تساوي 1.8، والكتلة الحجمية له 7.14 g/cm^3) [21]. وتتأثر السعة إلى حد ما بالمعالجة الكيميائية، كما نلاحظ أن قيمة سعة الامتزاز بالنسبة للكتلة الحية المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم

NaOH تحسنت قليلا مقارنة بقيمة سعة امتزاز الكتلة الحية الخام وهذا راجع إلى التغير الذي تحدثه المعالجة الكيميائية على سطح الكتلة الحية أو في مكوناتها. وعند مقارنة القيمة الأعظمية لسعة امتزاز الزنك في هذا العمل بنتائج أعمال أخرى والتي دونت في الجدول رقم (2) نجدها تفوق قيم السعات الاعظمية للامتزاز على مواد مازة أخرى مختلفة.

تطبيق نماذج ايزوثرم الامتزاز:

نلاحظ من النتائج التجريبية أن امتزاز الزنك يتوافق مع نموذج لونغمير ونموذج فراندلش، وهذا حسب قيم معامل التصحيح المدونة في الجدول رقم (3)، هذا يعني أن الامتزاز يحدث على طبقة واحدة أو عدة طبقات.

دراسة الحركة:

نلاحظ من المنحنى رقم (14) أن الزمن اللازم لحدوث التوازن لفلز الزنك حوالي ثلاث ساعات بالنسبة للكتلة الحية الخام والكتلة المعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم. حيث مرت الحركة بثلاث مراحل: المرحلة السريعة حدثت خلال 10 د الأولى تلتها المرحلة البطيئة أما حالة التوازن فحدثت بعد مرور ساعة من بداية الحركة. يقدم الجدول رقم (4) نتائج دراسة الحركة بتطبيق النماذج الرياضية المختارة وهي قيم ثابت سرعة التفاعل ومعامل التصحيح للنموذج الشبيه بالرتبة الأولى والنموذج الشبيه بالرتبة الثانية بالنسبة للكتلة الحية الخام والمعالجة. نلاحظ من قيم معامل التصحيح أن حركة الامتزاز على المادة الحية شبيهة بالرتبة الثانية، حيث يساوي الواحد تقريبا، وهذا يعني أن سرعة الامتزاز تتعلق بالتركيز الابتدائي للفلز أي كلما زاد هذا الأخير زادت سرعة الامتزاز. أما الجدول رقم (5) فيقدم قيم السرعة ومعامل التصحيح لنموذج الانتشار بين الدقائق من أجل كتلة حية خام وكتلة حية معالجة ب NaOH. من خلال النتائج المتحصل عليها وحسب قيم معامل التصحيح يتبين أن مرحلة الانتشار بين الدقائق هي المرحلة المحددة لآلية التفاعل.

4-الخلاصة (Conclusion): كشف التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء وجود وظائف

أمينية وأميدية وكربوكسيلية وروابط ببتيدية مصدرها المركبات البروتينية ومتعدد السكريات والدهون المكونة للحماة الناتجة من مخلفات تنقية مياه صناعة الجبن والألبان. أما الدراسة التحليلية باستعمال المسح المجهر الإلكتروني المزود بجهاز بث الطاقة للأشعة السينية EDX فأظهرت بوضوح شكل سطح الكتلة الحية ونوعية العناصر الموجودة على سطحها، وكشفت لنا قابلية الكتلة الحية لامتزاز هذا الفلز.

كشفت النتائج المتحصل عليها من دراسة حركة الامتزاز أن سعة الامتزاز تتعلق برقم الهيدروجين للمحلول المعالج. عند قيمة رقم الهيدروجين مساو 6 بلغت سعة امتزاز الزنك على مادة الكتلة الحية، في الحالتين الخام والمعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، قيمة عظمى. وكانت قيمة سعة الامتزاز للكتلة الحية المعالجة أكبر. وبيّنت دراسة توازن الامتزاز على المادة الحية أن الامتزاز يتوافق مع نموذجي

لونغمير وفراندلش، أما دراسة حركة الامتزاز، على بقايا الكتلة الحية في الحالتين الخام والمعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، فبيّنت أن الحركة شبيهة بالرتبة الثانية.

بعد هذه الدراسة نخلص إلى أن الكتلة الحية للحماة النشطة المتكونة في حوض التهوية (aeration tank) لمحطة تنقية مياه مصنع الجبن والألبان لها كفاءة عالية لإزالة الفلزات الثقيلة من المياه المستعملة، كما بيّنت الدراسة كيفية تأثير عاملي رقم الهيدروجين وتركيزي المادة الحية والزنك على الحركة الامتزاز.

5-المراجع (References):

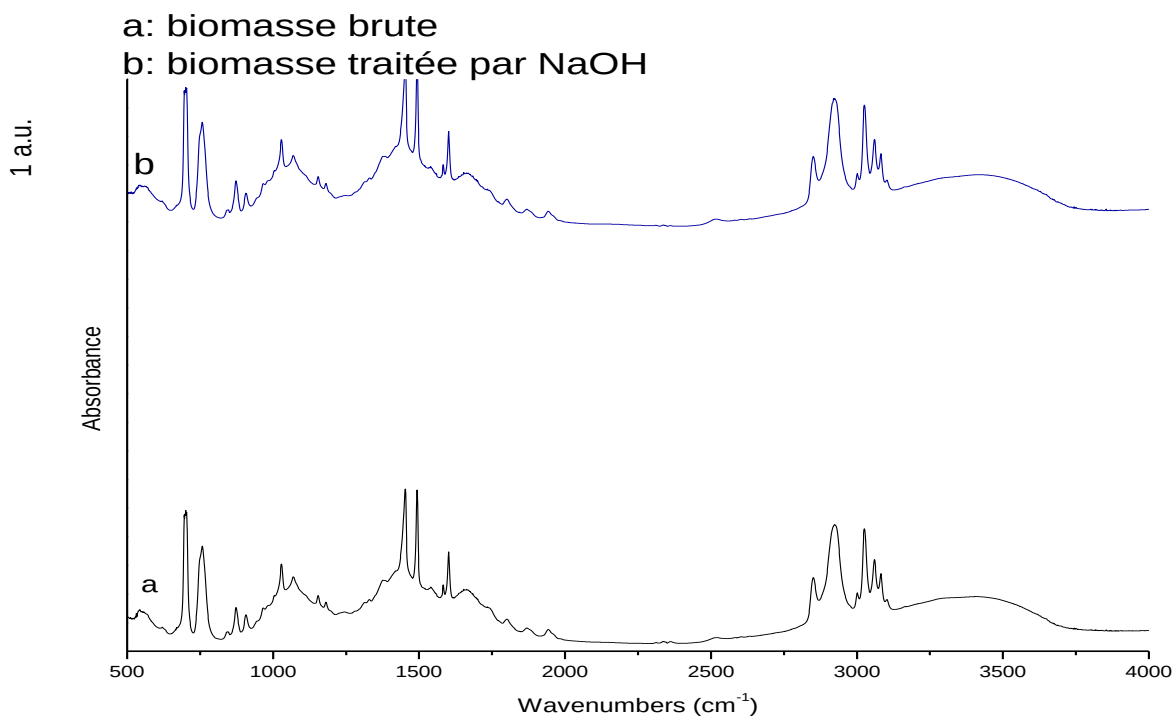
- [1] Oliveira F.D, Soares A.C, Frejtas O.M, Figueiredo S.A. copper, nickel and zinc removal by peanuthulls: batch and column studies in mono, tri-component systems and with real effluent global nest Journal .12 (2010), No 2, pp 206–214.
- [2] Aydin H, Bulut Y, Yerlikaya C. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environmental Management. 87(2008), 37–45
- [3] Kahraman S, Dogan N, and Erdemoglu S. Use of various agricultural wastes for the removal of heavy metal ions. Intl. J. Environ. Pollut. 34(2008), 275–284.
- [4] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials 157(2008), 220–229.
- [5] Viraraghvan T, Rao G. A. K. Adsorption of Cadmium and Chromium from wastewater by fly ash. Environ. Sci. Health. (2007) 26 (5), 721–753.
- [6] Kulkarni R.M, Shetty K.V, and Srinikethan G. Kinetic and equilibrium modeling of biosorption of nickel (II) and cadmium (II) on brewery sludge. Water SciTechnol (2019) 79 (5): 888–894. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.090>
- [7] Hassimi H.A, Siti R.S.A, Noorhisham T.K, Siti K.K. Isotherm equilibria of Mn^{2+} biosorption in drinking water treatment by locally isolated *Bacillus* species and sewage activated sludge. J Environ Manage.(2012) 111:34–43. doi:[10.1016/j.jenvman.2012.06.027](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.027)
- [8] Tabaraki R, Ahmady-Asbchin S, Abdi O. Biosorption of Zn(II) from aqueous solutions by *Acinetobacter* sp. isolated from petroleum spilled soil. J Environ Chem Eng.(2013) 1:604–608. doi:[10.1016/j.jece.2013.06.024](https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.024)
- [9] Cazon J.P, Viera M, Donati E, Guibal E. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. J Environ Manage 129:423–434. (2013), 07–011. doi:[10.1016/j.jenvman.2013.06.024](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.024)
- [10] Freitas A.P.P, Schneider I.A.H, Schwartz B.A. Biosorption of heavy metals by algal communities in water streams affected by the acid mine drainage in the coal-mining region of Santa Catarina state, Brazil. Min Eng.(2011), 24(11):1215–1218. doi:[10.1016/j.mineng.2011.04.013](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.013).
- [11] Cordova F.J.C, Leon A.M.G, Reyes R.B.G, Gonzalez M.T.G, Regalado E.S, Gonzalez M.N.S, Lopez I.Q. Response surface methodology for lead biosorption on *Aspergillus terreus*. Int J EnviroSci Technol. (2011) 8(4):695–704.

- [12] Khosravan A, Lashkari B. Adsorption of Cd(II) by Dried Activated Sludge. *Iranian J Chem Eng.*(2011), 8(2):41–56.
- [13] Kasan H.C. The role of waste activated sludge and bacteria in metal-ion removal from solution. *Crit Rev Environ Sci Technol.* (1993), 23:79–117. doi:10.1080/10643389309388442.
- [14] Ong S, Toorisaka E, Hirata M, Hano T. Comparative study on kinetic adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge. *Appl Water Sci.* (2013), 3:321–325.
- [15] Castro C. R, Lodeiro P, R. Herrero et al., Acid–base properties of brown seaweed biomass considered as a donnan gel, A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity, *Environmental Science and Technology.* 37(2003) 5159–5167.
- [16] Selatnia A, Bakhti M. Z, Madani A, Kertous L, Mansouri Y. Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy.* 75 (2004) 11–24.
- [17] Febrianto J, Kosasih A. N, Sunarso J, et al., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials.* 162 (2009), 616–645.
- [18] Brunauer S, Deming S. L, Deming W. E, and Teller E. On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society,* 62(1940), 1723–1732
- [19] Selatnia A, Boukazoula A, Kechid N, Bakhti M.Z, Chergui A. Biosorption of Fe³⁺ from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Process Biochemistry* 39 (2004), 1643–1651
- [20] Chunping Y, Jiaqiang W, Min L, Gengxin X, Guangming Z, Shenglian L. Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences.* 2010, 22(5) 675–680.
- [21] Zscherp C, Schlesinger R, Tittor J, Oesterhelt D, and Heberle J. In situ determination of transient pKa changes of internal amino acids of bacteriorhodopsin by using time-resolved attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy, *Proceedings of the National Academy of Science.* 96 (1999), 5498–5503.
- [22] Xiao W, Wei L, Dong O, Cheng L, Meng H, Hui L, Yongdi L. Enhanced adsorption of Zn²⁺ by salinity-aided aerobic granular sludge: Performance and binding mechanism, *Journal of Environmental Management* 242(2019), 266–271.
- [23] Wei D, Li M, Wang X, Han F, Li L, Guo J, Ai L, Fang L, Liu L, Du B, Wei Q. Extracellular polymeric substances for Zn (II) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge. *J. Hazard Mater.* 301(2016), 407–415.
- [24] Sun X.F, Wang S.G, Liu X.W, Gong W.X, Bao N, Gao B.Y. Competitive biosorption of zinc(II) and cobalt(II) in single- and binary-metal systems by aerobic granules. *J. Colloid Interface Sci.* 324(2008), 1–8.

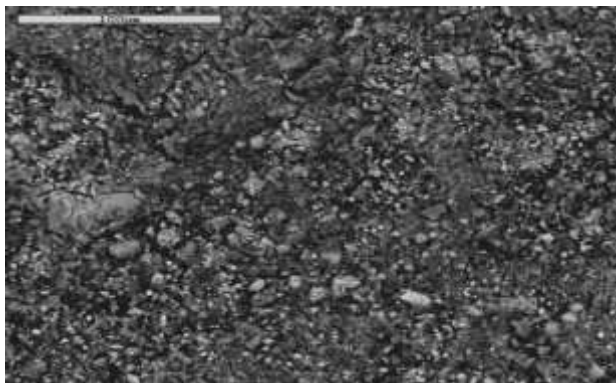
[25]Bhattacharya A.K, Mandal S.N, Das S.K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. Chem. Eng. J. 123 (2006), 43–51.

[26]Jiang S.S, Huang L.B, Nguyen T.A.H, Ok Y.S, Rudolph V, Yang H, Zhang D.K. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. Chemosphere 142(2016), 64–71.

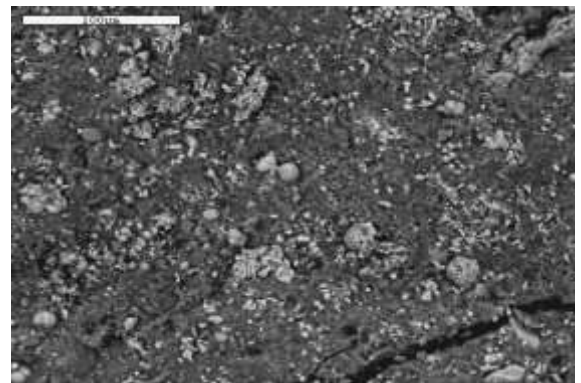
[27] Fikret K ,Sinem C. Biosorption of zinc(II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms. Enzyme and Microbial Technology. 38 (2006), 705–710.



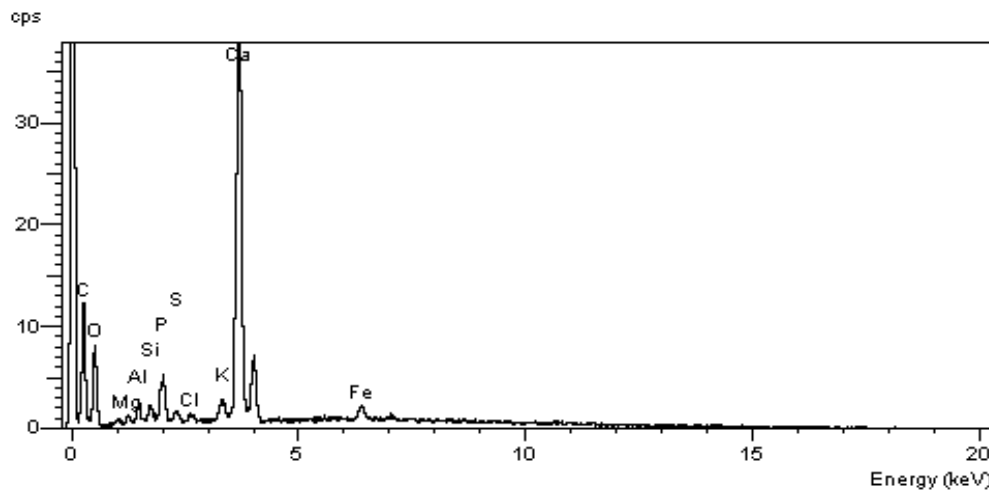
شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للكتلة الحية الخام (a) والمعالجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (b) NaOH



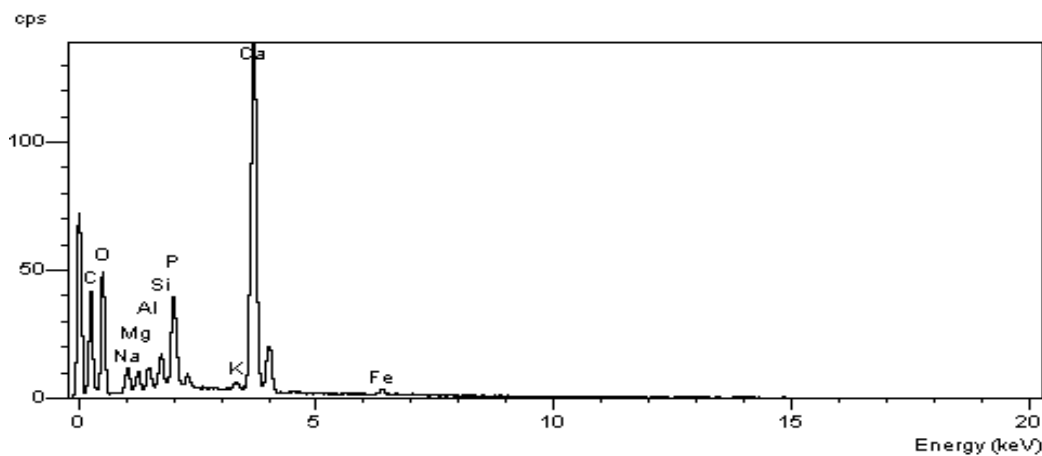
شكل (3): المسح المجهر الإلكتروني للكتلة الحية المعالجة



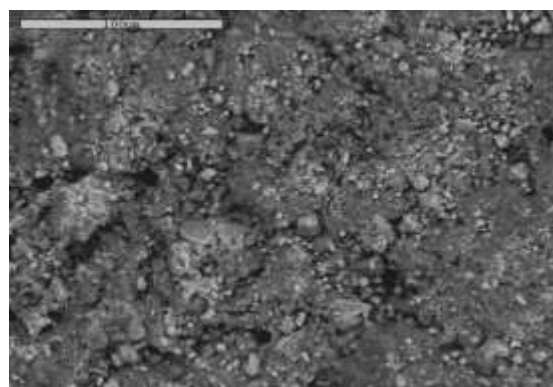
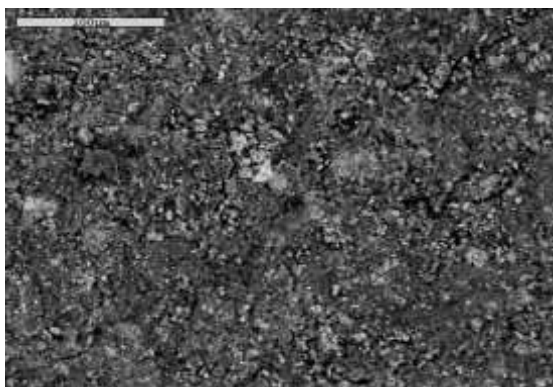
شكل (2): المسح المجهر الإلكتروني للكتلة الحية الخام



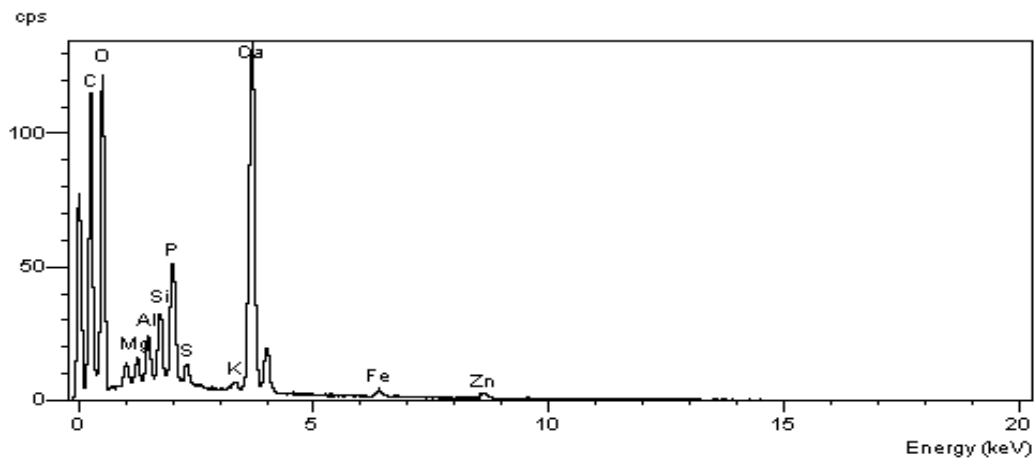
شكل (04): طيف بث الطاقة للأشعة اكس (EDX) للكتلة الحية الخام



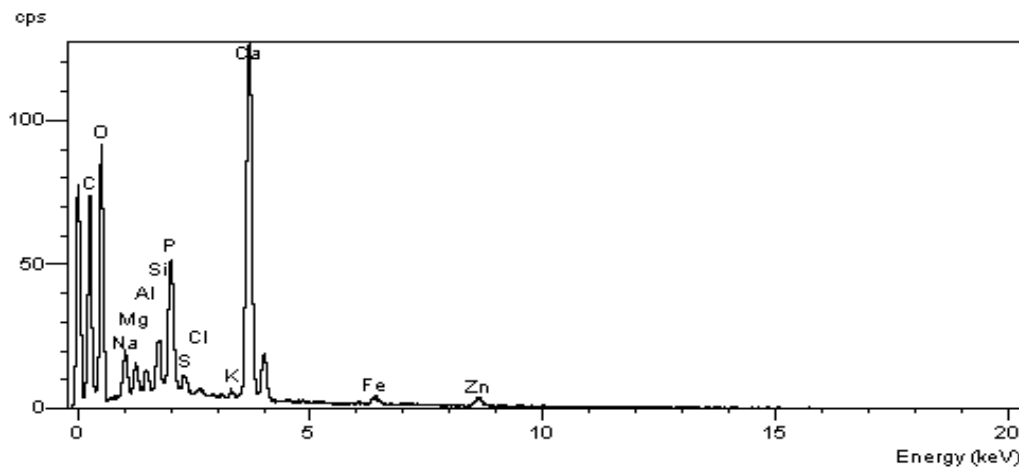
شكل (5): طيف تشتت الطاقة للأشعة اكس (EDX) للكتلة الحية المعالجة



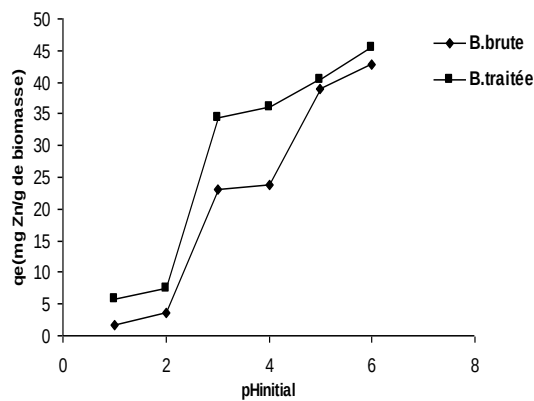
شكل (06): المسح المجهر الإلكتروني للكتلة الحية المعالجة
مشبعة بالزنك



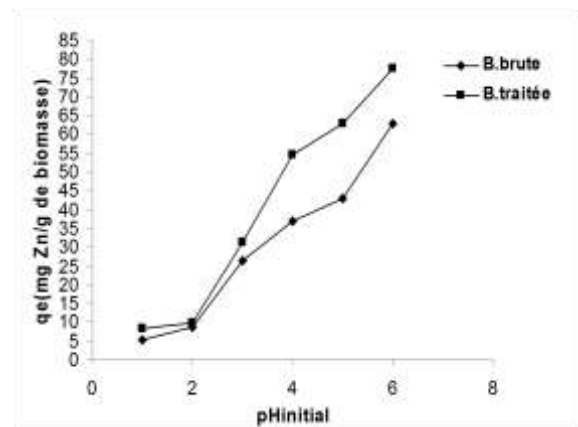
شكل (08): طيف بث الطاقة للأشعة اكس (EDX) للكتلة الحية الخام المشبعة بالزنك



شكل (09): طيف بث الطاقة للأشعة اكس (EDX) للكتلة الحية المعالجة المشبعة بالزنك



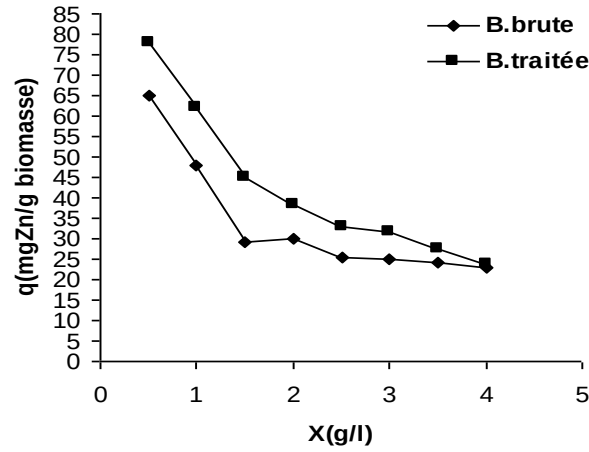
شكل (11): تغير سعة إمتزاز الزنك بدلالة pH الابتدائي للمحلول



شكل (10): تغير سعة إمتزاز الزنك بدلالة pH الابتدائي للمحلول

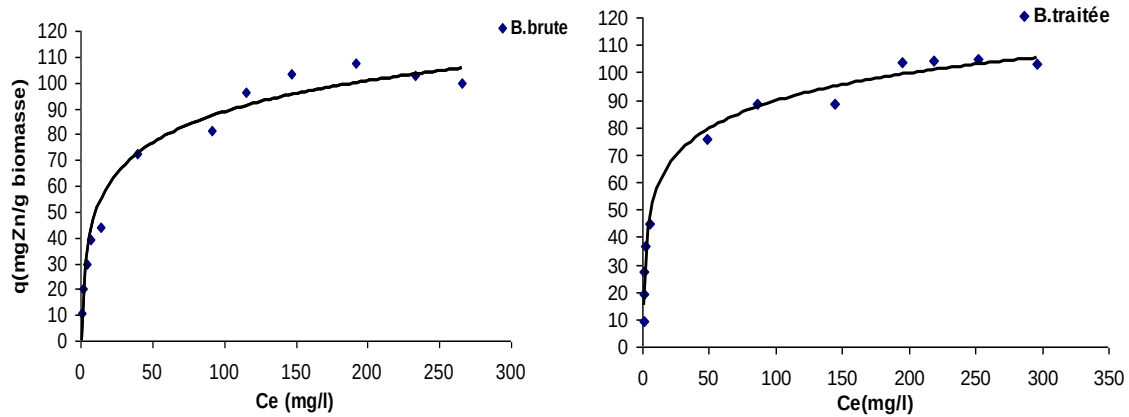
$$X = 1 \text{ g/l}, C_0 = 50 \text{ mg/l}, W = 150 \text{ tr/min}, \theta = 25^\circ\text{C}, t_c = 12 \text{ h}$$

$$X = 1 \text{ g/l}, C_0 = 100 \text{ mg/l}, W = 150 \text{ tr/min}, \theta = 25^\circ\text{C}, t_c = 12 \text{ h}$$



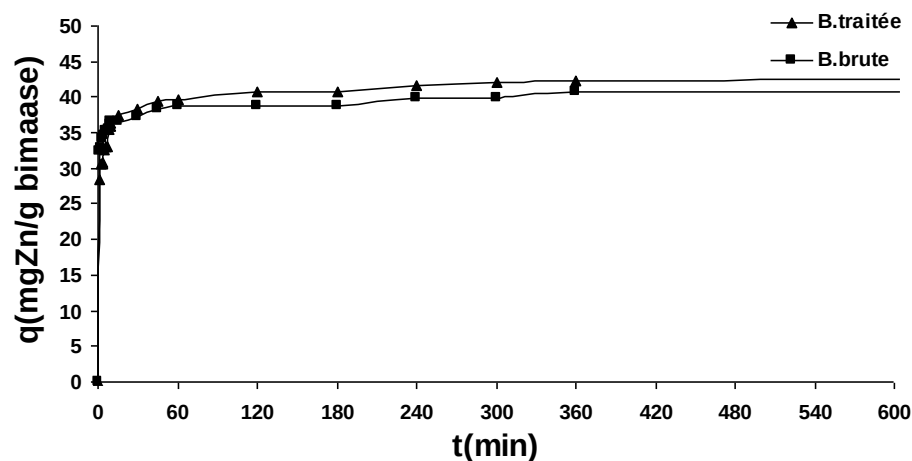
شكل (12): تغير سعة إمتزاز الزنك بدلالة تركيز الكتلة الحية

$X = (0.5 - 4) \text{ g/l}$, $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $W = 150 \text{ tr/min}$, $pH = 6$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $t_c = 12\text{h}$



شكل (13): إيزوثرم إمتزاز الزنك من أجل كتلة حية معالجة وخامة

$X = 1 \text{ g/l}$, $C_0 = (10 - 400) \text{ mg/l}$, $W = 150 \text{ tr/min}$, $pH = 6$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $t_c = 48\text{h}$



شكل (14): تغير قدرة امتزاز الزنك بدلالة الزمن من أجل كتلة حية خامة و معالجة
 $X = 1 \text{ g/l}$, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$, $W = 150 \text{ tr/min}$, $pH = 6$, $\theta = 25^\circ\text{C}$, $t_c = 24\text{h}$

الجدول رقم (1): مختلف عصابات الإمتزاز للأشعة تحت الحمراء وخصائص المجموعات الوظيفية للحمأة النشطة

الوظائف الموجودة	قيمة توتر العصابة (cm^{-1})
CH جذر	2840
CH ₂ جذر	2904
CH ₃ جذر	3027
COO، C=O و C-N (اميدا) روابط بيتيدية للبروتينات	1600
C-N روابط بيتيدية للبروتينات	1493
OH فينول، C=O كربوكسيليك	1450
NH ₂ -امينية، -OH للمجموعات البوليميرية	3440
C-O-C و OH بوليسكاريديات لسكريات متعددة	1080-1026
وجود المجموعات الوظيفية للفوسفات و الكبريت	<800

الجدول رقم (2): مقارنة قدرة امتزاز فلز الزنك على مواد مازة مختلفة

المادة المازة	المرجع	السعة الاعظمية للامتزاز q_{max} (mg/g)
حمأة نشطة معالجة	في هذه الدراسة	110
Aerobic granules after saline stimulation	Xiao et al. (2019)	93.74
Aerobic granules	Wei et al. (2016)	64.44
Aerobic granules	Sun et al. (2008)	62.50
Clarified sludge	Bhattacharya et al. (2006)	15.53
Biochar	Jiang et al. (2016)	2.31

الجدول (3): قيم عوامل لونغمير وفراندلش

فراندلش			لونغمير			النموذج		
كتلة حية معالجة			كتلة حية خامة			نوع الكتلة		
R ²	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²	b(l/mg)	q _{max} (mg/l)
0.96	3.7	24	0.96	2.77	15.6	0.98	0.08	108.69

الجدول (4) : ثابت سرعة الامتزاز ومعامل التصحيح للنموذج الشبيه بالرتبة الأولى و النموذج الشبيه بالرتبة الثانية

النموذج الشبيه بالرتبة الأولى		النموذج الشبيه بالرتبة الثانية		النموذج	
كتلة حية معالجة بـ NaOH	كتلة حية خامة	كتلة حية معالجة بـ NaOH	كتلة حية خامة	نوع الكتلة الحية	العوامل
معامل ثابت السرعة (g/mg.min) التصحيح	معامل ثابت السرعة (g/mg.min) التصحيح	معامل ثابت السرعة (min ⁻¹) التصحيح	معامل ثابت السرعة (min ⁻¹) التصحيح	معامل ثابت السرعة (min ⁻¹) التصحيح	معامل ثابت السرعة (min ⁻¹) التصحيح
0.99	1.15.10 ⁻³	0.99	2.04.10 ⁻²	0.99	4.85. 10 ⁻²

جدول (05): قيم سرعة الإنتشار بين الدقائق من أجل كتلة حية خامة وأخرى معالجة بهيدروكسيد الصوديوم

كتلة حية معالجة بهيدروكسيد الصوديوم		كتلة حية خامة		نوع الكتلة الحية	
معامل التصحيح R ²	سرعة الإنتشار بين الدقائق k _p (mg/g.min ^{0.5})	معامل التصحيح R ²	سرعة الإنتشار بين الدقائق k _p (mg/g.min ^{0.5})	العوامل	الحيات
0.96	0.632	0.92	0.378	الزئبق	