



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

جامعة قاصدي مرياح ورقلة

**UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA**

كلية الرياضيات و علوم المادة

**FACULTE DES MATHÉMATIQUES ET SCIENCES DE LA MATIÈRE**

قسم الكيمياء

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

أطروحة لنيل شهادة دكتوراه علوم

تخصص : كيمياء تحليلية

قدمت و نوقشت من طرف : جمال عطيه

العنوان :

---

**ELIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE DES EAUX USEES  
DE LA REGION D'EL OUED A L'AIDE DE MATERIAUX A BASE D'ARGILE**

---

إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية

---

نوقشت علنا يوم :

أمام اللجنة المناقشة :

رئيسا	جامعة قاصدي مرياح ورقلة	أستاذ محاضر أ	مباركة بوزيان
مناقشا	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة	أستاذ محاضر أ	إبراهيم العابد
مناقشا	جامعة الشهيد حمّـه لخضر الوادي	أستاذ محاضر أ	عمار بن ميّه
مؤطرا	جامعة قاصدي مرياح	أستاذ تعليم عال	أحمد عبد الحفيظ ببه

# إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ).

- ❖ إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة، سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.
- ❖ إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة صنعها من أوراق الصبر وطرزتها في ظلام الدهر على سراج الأمل بلا فنور أو ملك رسالة تعلم العطاء كيف يكون العطاء وتعلم الوفاء كيف يكون الوفاء. إليك أُمِّي أهدي هذه الرسالة وشنان بين رسالة ورسالة، جزاك الله خير الجزاء. وتعمدك الله فسيح جنانه.
- ❖ إلى والدي رحمه الله عليه، من كلك العرق جبينه... وشققت الأيام يدي، إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة والإصرار.
- ❖ إلى رفيقة دربي... إلى من سارت معي نحو الحلم.. خطوة بخطوة بذرناه معاً.. وحصدناه معاً وسنبقى معاً.. بإذن الله جزاك الله خيراً.
- ❖ إلى بناتي.. فلذات كبدي ومفاتيح جنتي الذكورة منال ومرير وجهاد.
- ❖ إلى كل من تعلمت على يده حرفاً فكان نوراً يبدد الظلام فأضاء سبيلي.

جمال عطية

# تشكرات

الحمد لله أولا و آخرا الذي وفقنا و هيا لنا الظروف التي مكنتنا في إنجاز هذه الأطروحة.

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى أستاذي الفاضل الأستاذ الدكتور **ببه أحمد محمد الحفيظ** على قبوله الإشراف على هذه الأطروحة و على توجيهاته و نصائحه و مساعدته لي خلال مراحل إنجاز هذا البحث.

كما يسرني أن أتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى كل من :

❖ الدكتورة **بوزيان مباركة** أستاذة محاضرة بجامعة ورقلة

❖ الدكتور **العابد إبراهيم** أستاذ محاضر بالمدرسة العليا للأساتذة بورقلة

❖ الدكتور **بن مية مھار** أستاذ محاضر بجامعة الشهيد حمّ لخضر بالوادي

على قبولهم مناقشة هذه الأطروحة و على إثرائهم القيم لمختلف جوانبها.

أتقدم بالشكر إلى مدير المؤسسة الوطنية للتطهير بكوينين - الوادي على التسهيلات التي قدمها دون أن أنسى المخبرية المكلفة **ساحي خولة** على تواجدها الدائم و مساعدتها المتوفرة كلما اقتضت الحاجة إليها.

أخص بالشكر المكلف بمخبر معهد العلوم بجامعة قفصة بجمهورية تونس على تحليل BET لعينة الدراسة دون أن أنسى من ساعدني في تحاليل MEB و DRX.

كما أتوجه بأسمى عبارات الشكر و أصدق عبارات الامتنان لكل من الأساتذة الأفاضل : **العربي حجاج**

أستاذ محاضر بجامعة الوادي ، **مھار زبيدي** أستاذ محاضر بجامعة ورقلة ، **سراوي مبروك** أستاذ مساعد

بجامعة ورقلة و **مھاس كمرهوه** أستاذ محاضر بجامعة ورقلة.

عبارات الشكر موصولة أيضا لمخبريات قسمي الكيمياء و هندسة الطرائق بجامعة الوادي.

إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد على إنجاز هذا البحث و إخراجه في حلتته النهائية ... أتقدم بخالص

تشكراتي و امتناني ...

## ملخص

الهدف من دراستنا هو دراسة إمكانية نزع الملوثات العضوية من الماء المستعمل بواسطة الطين المحلي لمنطقة الوادي مع تغيير العوامل المؤثرة في مردود الامتزاز للحصول على أعلى النتائج. تناولنا في دراستنا كمرحلة أولى تنقية طين محلي لولاية الوادي وغربلته للحصول على معادن طينية ذات قطر أقل من  $2\mu\text{m}$  لتتم دراسة خصائصه الفيزيوكيميائية، فباستعمال DRX، تبين أن الطين يحتوي بصفة غالبية على الإيليت وبعض من الكاولينيت وقليلًا من الكواتز، التحليل الطيفي IRTF أظهر وجود كل الروابط الكيميائية المتوقع وجودها بين مختلف مركبات الطين، وبواسطة BET وجدنا له سطح نوعي 110.786  $\text{m}^2/\text{g}$  وله سعة تبادل كاتيوني تقدر بـ 20.416  $\text{mmol}/100\text{g}$ .

عالجنا في المرحلة الثانية لدراستنا ماء الصرف الصحي الحضري لعاصمة ولاية الوادي بالطين المحلي المحضر آنفا قصد إزالة الملوثات العضوية وذلك بدراسة العوامل المؤثرة (سرعة التحريك، زمن الإتصال، كتلة الطين، pH و درجة الحرارة) على معايير التلوث العضوي للحصول على مردود إزالة أفضل. النتائج المتحصل عليها أعطت مردود تخفيض للمعايير المدروسة كما يلي: DCO (86.20%)،  $\text{DBO}_5$  (71.16%) أمّا العكارة والمواد العالقة فانخفضت بنسب (60.59%) و (52.17%) على الترتيب، وذلك عند سرعة تحريك 625rpm، زمن تلامس 150min، pH بمقدار 8.50، تركيز 3.33g/l ودرجة حرارة  $30^\circ\text{C}$  كعوامل مؤثرة على تحسين مردود إزالة الملوثات.

**الكلمات الدالة:** الطين، ملوثات عضوية، الوادي، إزالة، ماء مستعمل.

## Abstract

**T**he objective of our study is to investigate the possibility of a local clay of El Oued area to eliminate organic pollutants from wastewater, while changing the factors affecting the adsorption yield to obtain the best results. In our study, we purified as a first stage a local clay of El Oued province and its sieving to obtain clay minerals with a diameter of less than  $2\mu\text{m}$  to study its physico-chemical properties. Using XRD characterization, it was found that the clay contains mostly illite, some kaolinite and a bit of quartz, FTIR spectroscopy showed the presence of all chemical bonds expected to exist between various clay compounds. We have also found that the studied clay had a specific surface of  $110.786\text{ m}^2/\text{g}$  and a cation exchange capacity of  $20.416\text{ mmol}/100\text{g}$ .

In the second phase of our study, we examined the urban sewage water of El Oued province with the local clay which was prepared above in order to remove the organic pollutants by studying the influencing factors (speed of stirring, contact time, clay mass, pH and temperature). The results obtained were as follows: DCO (86.20%),  $\text{DBO}_5$  (71.16%), turbidity and suspended materials decreased by 60.59% and 52.17% respectively at 625rpm, 150min, pH of 8.50, 3.33 g/l and  $30^\circ\text{C}$  as effective agents to improve the pollutant release yield.

**Keywords:** clay, organic pollutants, El Oued, removal, wastewater.

---

---

## Résumé

---

---

L'objectif de notre étude est d'examiner la possibilité d'éliminer les polluants organiques de l'eau utilisée par argile locale de la zone d'El Oued, tout en changeant les facteurs affectant le rendement d'adsorption pour obtenir les meilleurs résultats. Dans notre étude, nous avons purifié dans un premier temps une argile locale de la wilaya d'El Oued et nous avons tamisé l'argile pour obtenir des minéraux argileux d'un diamètre inférieur à  $2\mu\text{m}$  afin d'étudier ses propriétés physico-chimiques. En utilisant la caractérisation DRX, il a été trouvé que l'argile contient principalement de l'illite, de la kaolinite et un peu de quartz. La spectroscopie IRTF a montré la présence de toutes les liaisons chimiques attendues entre divers composés argileux. Nous avons également trouvé que l'argile étudiée avait une surface spécifique de  $110.786\text{ m}^2/\text{g}$  et une capacité d'échange cationique de  $20.416\text{ mmol}/100\text{g}$ .

Dans la deuxième phase de notre étude, nous avons examiné les eaux usées urbaines de la province d'El Oued avec l'argile locale préparée ci-dessus afin d'éliminer les polluants organiques en étudiant les facteurs influents (vitesse d'agitation, temps de contact, masse d'argile, pH et température). Les résultats obtenus sont les suivants : DCO (86,20%),  $\text{DBO}_5$  (71,16%), turbidité et matières en suspension ont diminué respectivement de 60,59% et 52,17% à 625 tr/min, 150min, pH de 8,50, 3,33 g/l et  $30^\circ\text{C}$  agents pour améliorer le rendement de l'élimination de polluants.

**Mots-clés:** argile, polluants organiques, El Oued, élimination, eaux usées.

# قائمة الجداول

الفصل الأول		
03	حجم الجسيمات المكونة للتربة	الجدول 1.I
04	التمييز بين الطين والمعادن الطينية	الجدول 2.I
07	تصنيف الفيوسيليكات	الجدول 3.I
12	تركيب السمكتينات	الجدول 4.I
15	قيم مساحة السطح للعائلات الطينية الرئيسية	الجدول 5.I
18	القيم المميزة لسعات التبادل الايوني للمعادن الطينية	الجدول 6.I
الفصل الثاني		
20	مقارنة بين الامتزاز الكيميائي والفيزيائي	الجدول 1.II
الفصل الثالث		
36	تصنيف الأصبغة الصناعية	الجدول 1.III
37	القيم القصوى لمحتوى المواد الضارة الموجودة في المياه القذرة غير المنزلية أثناء تفريغها في الشبكة العمومية للتطهير أو في محطة التصفية	الجدول 2.III
37	خصائص المياه القذرة المصفاة لأغراض السقي	الجدول 3.III
الفصل الرابع		
55	معامل تحويل $DBO_5$ مقابل حجم العينة المأخوذ	الجدول 1.IV
الفصل الخامس		
61	نتائج حيود الأشعة السينية لعينة الطين المدروس	الجدول 01.V
62	تحليل نتائج حيود طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الطين	الجدول 02.V
65	الخصائص السطحية للطين المدروس	الجدول 03.V
66	نسب العناصر الكيميائية للعينة بواسطة EDS	الجدول 04.V
67	تأثير سرعة التحريك على مردود ازالة المواد العالقة	الجدول 05.V
68	تأثير زمن التلامس على مردود امتزاز المواد العالقة	الجدول 06.V
68	تأثير الـ pH مردود ازالة المواد العالقة	الجدول 07.V



قائمة الجداول

69	تأثير الكتلة على مردود تخفيض MES	الجدول 08.V
70	تأثير درجة الحرارة على مردود امتزاز المواد العالقة	الجدول 09.V
71	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض العكارة	الجدول 10.V
71	تأثير زمن التلامس على مردود امتزاز مواد العكارة	الجدول 11.V
72	تأثير الـpH مردود امتزاز العكارة	الجدول 12.V
73	تأثير الكتلة على مردود تخفيض العكارة	الجدول 13.V
74	تأثير درجة الحرارة على مردود امتزاز العكارة	الجدول 14.V
74	تأثير سرعة التحريك على زيادة الاكسجين المنحل	الجدول 15.V
75	تأثير زمن الاتصال على زيادة الاكسجين المنحل .	الجدول 16.V
76	تأثير الـpH على كمية الاكسجين المنحل	الجدول 17.V
76	تأثير الكتلة على مردود كمية الاكسجين المنحل	الجدول 18.V
77	تأثير درجة الحرارة على كمية الاكسجين المنحل	الجدول 19.V
78	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DCO	الجدول 20.V
79	تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DCO	الجدول 21.V
79	تأثير الـpH على DCO	الجدول 22.V
80	تأثير الكتلة على مردود ازالة DCO	الجدول 23.V
81	تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض DCO	الجدول 24.V
82	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DBO <sub>5</sub>	الجدول 25.V
83	تأثير زمن التلامس مردود تخفيض DBO <sub>5</sub>	الجدول 26.V
84	تأثير الـpH على مردود تخفيض DBO <sub>5</sub>	الجدول 27.V
85	تأثير الكتلة على مردود ازالة DBO <sub>5</sub>	الجدول 28.V
85	تأثير درجة الحرارة على مردود ازالة DBO <sub>5</sub>	الجدول 29.V

# قائمة الأشكال



الفصل الأول		
05	بنية وريقة رباعية الوجوه	الشكل 01.I
06	العناصر البنائية لوريقة ثماني الوجوه	الشكل 02.I
06	كيفية ارتباط الوريقتين رباعية وثمانية السطوح	الشكل 03.I
07	البنية العامة للفيلوسيليكات	الشكل 04.I
09	بنية جسيمة الكاولينيت	الشكل 05.I
10	البنية المعدنية للميسكوفيت	الشكل 06.I
10	تصنيف معادن الطين للنوع 2/1 ثنائي ثماني الوجوه	الشكل 07.I
11	مخطط تمثيلي لبنية البيروفيليت شوهد على طول المحور x	الشكل 08.I
11	البنية البلورية (Vermiculites) و المسافة الأساسية مع وجود $Mg^{2+}$ وجزيئات الماء في الفراغ البيني	الشكل 09.I
13	البنية البلورية لمعدن الكلوريت	الشكل 10.I
14	بنية و نسيج الطين	الشكل 11.I
14	تغير النسبة سطح / حجم بدلالة قطر الجسيمات	الشكل 12.I
16	تأثير الانضغاط (مقاسة بالكثافة الظاهرية للطين الجاف) بدلالة نسب كل نوع مسامية	الشكل 13.I
16	توضع الماء في الجسيمات الطيني	الشكل 14.I
الفصل الثاني		
21	مجالات وجود المذاب أثناء الامتزاز على المواد ميكرو مسامية ، التي يسهل اختراقها	الشكل 1.II
23	الأنواع الرئيسية لإيزوترم الامتزاز	الشكل 2.II
الفصل الرابع		
43	الموقع الجغرافي لولاية الوادي	الشكل 1.IV
45	موقع أخذ عينة الطين	الشكل 2.IV
46	مرحلة التصفية الأولية	الشكل 3.IV

47	المرحلة الثانية للتصفية	الشكل 4.IV
48	حيود الأشعة السينية	الشكل 5.IV
49	مخطط لمطياف IRTF	الشكل 6.IV
50	تمثيل تخطيطي للتفاعل بين الحزمة الإلكترونية الواردة و سطح العينة	الشكل 7.IV
51	نموذج ذري لتوضيح تكون الأشعة السينية المشتتة للطاقة	الشكل 8.IV
52	طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة لعينة من قشرة معدنية لأحد أنواع الجمبري	الشكل 9.IV
53	محطة المعالجة بطريقة الأحواض STEP1	الشكل 10.IV
<b>الفصل الخامس</b>		
60	مخطط حيود الأشعة السينية المسجل على عينة الطين المدروس	الشكل 01.V
62	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين المدروس	الشكل 02.V
63	منحنى مساحة سطح BET	الشكل 03.V
64	إيزوترم امتصاص النيتروجين لطين الوادي	الشكل 04.V
64	توزيع قطر المسام لطين الوادي	الشكل 05.V
65	صورة المجهر الإلكتروني الماسح للطين المحلي	الشكل 06.V
66	رسم طيف EDS للطين المدروس	الشكل 07.V
67	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض MES	الشكل 08.V
68	تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض MES	الشكل 09.V
69	تأثير الـ pH على مردود تخفيض MES	الشكل 10.V
69	تأثير الكتلة مردود تخفيض MES	الشكل 11.V
70	تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض MES	الشكل 12.V
71	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض العكارة	الشكل 13.V
72	تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض العكارة	الشكل 14.V
72	تأثير الـ pH على مردود تخفيض العكارة	الشكل 15.V
73	تأثير الكتلة على مردود تخفيض العكارة	الشكل 16.V
74	تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض العكارة	الشكل 17.V
75	تأثير سرعة التحريك على كمية الاكسيجين المنحل	الشكل 18.V
75	تأثير زمن الاتصال على كمية الاكسيجين المنحل	الشكل 19.V

76	تأثير الـ pH على كمية الاكسجين المنحل	الشكل 20.V
77	تأثير الكتلة على كمية الاكسجين المنحل	الشكل 21.V
77	تأثير درجة الحرارة على كمية الاكسجين المنحل	الشكل 22.V
78	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DCO	الشكل 23.V
79	تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DCO	الشكل 24.V
80	تأثير الـ pH على مردود تخفيض DCO	الشكل 25.V
81	تأثير الكتلة على مردود تخفيض DCO	الشكل 26.V
81	تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض DCO	الشكل 27.V
82	تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DBO5	الشكل 28.V
83	تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DBO5	الشكل 29.V
84	تأثير الـ pH على مردود تخفيض DBO <sub>5</sub>	الشكل 30.V
85	تأثير الكتلة على مردود ازالة DBO <sub>5</sub>	الشكل 31.V
86	تأثير درجة الحرارة على مردود ازالة DBO <sub>5</sub>	الشكل 32.V

# قائمة الاختصارات

الترجمة	المدلول	الاختصار
مقياس مساحة السطح	Brunauer–Emmett–Teller	BET
الناقلية الكهربائية	Conductivité Electrique	CE
سعة التبادل الكاتيوني	Capacité d'Echange de Cations	CEC
التصنيف الدولي لأنواع الصناعات	Classification internationale type des industries	CITI
الطلب البيوكيميائي للأكسجين خلال 5 أيام	Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours	DBO5
الطلب الكيميائي للأكسجين	Demande Chimique en Oxygène	DCO
حيود الأشعة السينية	Diffraction des Rayons X	DRX
تشتت الطاقة بالأشعة السينية	Energie Dispersive de rayons X	EDX
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	Infrarouge à Transformation de Fourier	IRTF
المجهر الإلكتروني الماسح	Microscope Electronique à Balayage	MEB
المواد العالقة	Matières En Suspension	MES
المواد المعدنية العالقة	Matières Minérales en Suspension	MMS
المواد العضوية	Matières Organiques	MO
المواد العالقة المتطايرة	Matières Volatiles en Suspension	MVS
ثمانية السطوح	Octaédrique	O
السطح النوعي	Surface Spécifique	SS
محطة تنقية	Station d'épuration	STEP
رباعي السطوح	Tétraédrique	T

# الفهرس





## الفهرس

الصفحة	العنوان
	إهداء تشكرات ملخص Abstract Résumé
أ	قائمة الجداول
ج	قائمة الاشكال
ح	قائمة الاختصارات
خ	الفهرس
01	مقدمة عامة
<b>الجزء النظري</b>	
<b>الفصل الأول</b> <b>عموميات حول الطين</b>	
03	1. تعريف الطين
03	2. المعادن الطينية
04	3. بنية المعادن الطينية
04	1.3. الوريقات
04	1.1.3. وريقة رباعية الوجوه
05	2.1.3. وريقة ثمانية الوجوه
06	2.3. الطبقات
07	3.3. البلورات
07	4. تصنيف المعادن الطينية
07	1.4. معايير التصنيف
08	2.4. تصنيف المعادن الطينية البسيطة

09	1.2.4. معادن TO
09	2.2.4. معادن TOT
12	3.2.4. عائلة الكلوريت أو معادن TOTO
13	3.4. بنية المعادن شبه الورقية
13	4.4. النتيجة
13	5. خصائص المعادن الطينية
14	1.5. السطح النوعي
15	2.5. المسامية
16	3.5. الإماهة
17	4.5. سعة التبادل الكاتيوني
18	6. الإيليت
<b>الفصل الثاني</b>	
<b>الامتزاز</b>	
20	1. تعريف الامتزاز
20	2. أنواع الامتزاز
21	3. وصف آلية الامتزاز
22	4. العوامل المؤثرة على توازن الامتزاز
22	1.4. طبيعة الماز
22	2.4. تأثير الممتز
22	3.4. أبعاد المسامات
22	4.4. السطح النوعي
22	5.4. تأثير درجة الحرارة
22	6.4. تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)
23	5. الأنواع الرئيسية لإيزوترم امتزاز سائل – صلب
24	6. نماذج الايزوترم
24	1.6. ايزوترم لانجمير (Langmuir)
25	2.6. ايزوترم فرندليش (Freundlich)
25	3.6. ايزوترم دوبينين- رادوشكيفيتش D-R(Dubinin-Radushkevich)

26	4.6. إيزوترم هاركينز-جورا (Harkins-Jura)
26	5.6. إيزوترم هالسي (Halsey)
27	7. حركية الامتزاز
27	1.7. النموذج الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren)
27	2.7. نموذج حركية شبه الرتبة الثانية
27	3.7. نموذج التشتت داخل الجسيمات
28	8. الدراسة الترموديناميكية
<b>الفصل الثالث</b>	
<b>عموميات حول المياه المستعملة وطرق معالجتها</b>	
<b>عموميات حول المياه المستعملة</b>	
30	1. تعريف المياه المستعملة
30	2. مصادر المياه المستعملة
30	1.2. المياه المستعملة المنزلية
30	2.2. المياه المستعملة الصناعية
30	3.2. مياه الأمطار الملوثة
31	4.2. الملوثات الزراعية
31	3. مقاييس تصنيف الملوثات
31	1.3. درجة الحرارة
31	2.3. درجة الحموضة (pH)
31	3.3. العكارة
31	4.3. المواد العالقة (MES)
32	5.3. المواد العالقة المتطايرة (MVS)
32	6.3. المواد المعدنية العالقة (MMS)
32	7.3. الناقلية الكهربائية (CE)
32	8.3. الطلب البيوكيميائي للأكسجين ( $DBO_5$ )
32	9.3. الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO)
33	10.3. قابلية التحلل البيولوجي

33	4. أنواع وحالات التلوث المائي
33	1.4. التلوث الفيزيائي
33	أ. التلوث الحراري
33	ب. التلوث الاشعاعي
34	2.4. التلوث الكيميائي
34	أ. التلوث الصناعي
34	ب. التلوث بالمبيدات والاسمدة الزراعية
34	ت. التلوث بالمخلفات النفطية
34	ث. التلوث بالأمطار الحامضية
35	ج. الملوثات العضوية
35	ج. 1. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
35	ج. 2. مركبات متعددة الكلور-ثنائي الفينيل
35	ج. 3. المذيبات المكثورة
35	ج. 4. المبيدات الحشرية
35	ج. 5. مشتقات البنزين
35	ج. 6. الفينول ومشتقاته
36	ج. 7. الأصبغة الصناعية
36	3.4. التلوث البيولوجي
36	5. المعايير والتراكيز المسموحة بالنفائيات والري في الجزائر
<b>طرق معالجة المياه المستعملة</b>	
38	1. الهدف من المعالجة
38	2. طرق معالجة المياه المستعملة
38	1.2. المعالجة التمهيدية
38	2.2. المعالجة الاولية
39	3.2. المعالجة الثانوية أو البيولوجية
39	1.3.2. طرق المعالجة المركزة
40	2.3.2. طرق المعالجة الموسعة
41	4.2. المعالجة الثالثة

## الجزء العملي

### الفصل الرابع أجهزة و طرق

43	1. مقدمة
43	2. وصف منطقة الدراسة
43	1.2. الموقع الجغرافي
44	2.2. الدراسة المناخية
45	3. المواد والطرق المستعملة
45	1.3. تحديد خواص طين ولاية الوادي
45	1.1.3. تحضير العينة
48	2.1.3. الطرق المطبقة
48	أ. حيود الأشعة السينية (DRX)
48	ب. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (IRTF)
49	ج. قياس مساحة السطح النوعي بطريقة BET
50	د. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
51	هـ. التحليل بواسطة مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS أو EDX)
52	و. سعة التبادل الكاتيوني (CEC)
53	2.3. معالجة الماء المستعمل
53	1.2.3. محطة المعالجة
53	2.2.3. طرق تحديد معايير التلوث العضوي
54	أ. قياس الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO)
54	ب. قياس الطلب البيوكيميائي للأكسجين (DBO <sub>5</sub> )
56	ت. قياس المواد العالقة (MES)
57	ث. قياس الأكسجين المنحل
57	ج. قياس الـ pH
58	ح. قياس الناقلية
58	خ. قياس درجة الحرارة

58	3.2.3 طرق تحديد العوامل المؤثرة
<b>الفصل الخامس</b>	
<b>نتائج مناقشة</b>	
60	1. مقدمة
60	2. نتائج تحليل المعادن الطينية
60	1.2. حيود الأشعة السينية (DRX)
61	2.2. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء لفورييه (IRTF)
63	3.2. تحديد مساحة السطح النوعي
65	4.2. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح
66	5.2. تحديد سعة التبادل الكاتيوني
67	3. نتائج المعالجة
67	1.3. المواد العالقة
67	1.1.3. تأثير سرعة التحريك
68	2.1.3. تأثير زمن الاتصال
68	3.1.3. تأثير تأثير الـ pH
69	4.1.3. تأثير الكتلة
70	5.1.3. تأثير درجة الحرارة
70	2.3. العكارة
70	1.2.3. تأثير سرعة التحريك
71	2.2.3. تأثير زمن التلامس
72	3.2.3. تأثير pH
73	4.2.3. تأثير الكتلة
73	5.2.3. تأثير درجة الحرارة
74	3.3. الأكسجين المنحل
74	1.3.3. تأثير سرعة التحريك
75	2.3.3. تأثير زمن الإتصال
76	3.3.3. تأثير pH
76	4.3.3. تأثير الكتلة

77	5.3.3. تأثير درجة الحرارة
78	4.3. الطلب الكيميائي للأكسجين
78	1.4.3. تأثير سرعة التحريك
79	2.4.3. تأثير زمن التلامس
79	3.4.3. تأثير pH
80	4.4.3. تأثير الكتلة
81	5.4.3. تأثير درجة الحرارة
82	5.3. الطلب البيو كيميائي للأكسجين
82	1.5.3. تأثير سرعة التحريك
83	2.5.3. تأثير زمن التلامس
83	3.5.3. تأثير pH
84	4.5.3. تأثير الكتلة
85	5.5.3. تأثير درجة الحرارة
88	خاتمة عامة
89	المراجع
أ	الملحق





# مقدمة عامة



على مر السنين، تدهورت نوعية المياه بشكل كبير بسبب الأنشطة البشرية، والنمو السكاني ، والتصنيع السريع والاستخدام غير المعقول للموارد المائية الطبيعية. علاوة على ذلك، فإن الوعي المتزايد بأهمية توفير المياه، دفع المجتمع البحثي نحو تطوير عمليات قوية وممكنة اقتصاديا وصديقة للبيئة قادرة على إزالة الملوثات من المياه وفي الوقت نفسه للحفاظ على صحة السكان [4].

في تقارير البحوث العلمية تطرقت لبعض الطرق في إزالة الملوثات العضوية من المياه [2-5]. المبدأ الأساسي لهذه الطرق يعتمد على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والكهربائية والحرارية والبيولوجية. بعض الطرق من بينها الأكسدة، التناضح العكسي، التبادل الأيوني، التحليل الكهربائي، الامتزاز... الخ. فهي تقنيات ممتازة ولكن مكلفة حيث تتراوح تكاليف معالجة المياه بهذه التكنولوجيات ما بين 10 و 450 دولارا أمريكيا لكل متر مكعب من المياه المعالجة؛ باستثناء تكنولوجيا الامتزاز تكلف من مابين 5 و 200 دولار أمريكي لكل متر مكعب من المياه [6].

نسبيا، تعتبر عملية الامتزاز بديلا أفضل في معالجة مياه الصرف الصحي بسبب الملاءمة وسهولة التشغيل وبساطة التصميم [7-9]. اليوم، فإن المادة الممتازة الأكثر شيوعا هي الكربون المنشط. ويستخدم عادة لإزالة الملوثات المختلفة من المياه مثل الأصباغ والمعادن الثقيلة [10-1]. مع ذلك، فإن استخدامه على نطاق واسع في معالجة مياه الصرف الصحي يتم تقييده أحيانا بسبب ارتفاع كلفته [8] إلى جانب قضايا أخرى مثل قدرة تجديده أو التخلص منه في نهاية العمر [11].

إكتسب الطين الطبيعي مكانة بارزة كمنتجات منخفضة التكلفة على مدى العقود القليلة الماضية بسبب توافرها المحلي والقدرة على الخضوع للتعديل لتحسين مساحة السطح وقدرة الامتزاز ومدى قابلية التطبيق [12-14]. بينت الاوراق البحثية أن طين البنتونيت الطبيعي والمنشط استعمل في إزالة المواد العضوية من الماء و الماء المستعمل على الترتيب [15-16]. أيضا طين السمكتيت المنشط استعمل في نزع الملوثات العضوية و الزيوت النباتية [17-18]. أما طين الإيليت له قدرة امتزاز جيدة للمواد العضوية و المعدنية على حد سواء، حيث استعمل لنزع العديد من الأصباغ الصناعية و الكادميوم و الرصاص في الماء [19-20]. قام Guo,2014 [21] بتعديل طين الركتوريت بالتسخين فقط و ذلك لدراسة امتزاز أزرق المثلين. كما استعمل Kara,2003 [22] طين السبيوليت لنزع الكوبالت من محلول مائي. من أنواع الطين المنتشرة و التي استعملت لنزع الأصبغة الصناعية و الزرنيخ و التي لها قدرة كبيرة على الامتزاز في الأوساط المائية طين المنترومونوليت [23، 24]. تم

أيضا نزع العديد من الأصبغة العضوية ذات الشحنة الموجبة كأزرق الأنيلين باستعمال طين الكاولنيت [25]؛  
 [26] ليأتي Vimonses بدراسة امتزاز صباغ أحمر الكونغو على البنونيت، الكاولنيت و الزيوليت مع التركيز على الدراسة الحركية ليجد أنها من الرتبة شبه الأولى، لتختتم نفس المجموعة عام 2009 بتعزيز قدرة الطين على امتزاز الصبغة الحمراء من خلال عمليتي الكلسنة و تعديل الطين بهيدروكسيد الكالسيوم [28:27] في عام 2011، قام D. Ozdes et al. بنزع مادتي الكاديوم و الرصاص من محلول مائي باستعمال طين تركي من نوع الإيليت [19]، كما قام Y. Guo et al عام 2014 بتعديل طين الركتوريت لدراسة امتزاز أزرق الميثيلين [21]. في عام 2015، تم تعديل الطين المحلي لبلدين مختلفين هما السعودية و لتوانيا لتحسين خصائصه ليزيد بذلك القدرة الامتزازية على المواد العضوية المتواجدة في الماء [28:20].

من خلال الدراسات الآتية الذكر يتضح لنا شيان أساسيان و هما:

أنّ للطين أهمية بالغة في امتزاز الملوثات العضوية و المعدنية على حد سواء و بكميات معتبرة من المياه و المياه المستعملة، و من هذا المنطلق فكرنا في دراسة الطين المحلي لولاية الوادي، الأمر الذي يعتبر الهدف الأساسي لهذه الرسالة ألا و هو تبيين و استغلال مورد هام من مواردنا الطبيعية الوطنية و أن يكون لموضوعنا أبعادا تقنية، صناعية و اقتصادية.

أن الدراسات ركزت اعمالها بصفة أساسية على إزالة الملوثات العضوية و المعدنية غالبا في محاليل مائية محضرة مسبقا، حيث تفنقر الدراسات و البحوث إلى تطبيقات عملية للطين مثلما اقترحنا في هذه الأطروحة إزالة الملوثات العضوية التي لا تقل خطورة عن الملوثات المعدنية في المياه المستعملة بدل المحاليل المائية، نتيجة لذلك فإن الكثير من النتائج التي تحصلنا عليها في عملنا التطبيقي لم نجد لها نتائج مشابهة للاستدلال بها، فاعتمدنا على التفسير بناء على حقائق علمية.

تنقسم الأطروحة إلى جانب نظري و جانب عملي.

الجانب النظري: ينقسم الى ثلاث فصول:

الفصل الأول: عموميات حول الطين

الفصل الثاني: الامتزاز

الفصل الثالث: عموميات حول المياه المستعملة وطرق معالجتها

الجانب العملي ينقسم الى فصلين:

الفصل الرابع: أجهزة وطرق

الفصل الخامس: نتائج ومناقشة وفي الأخير خاتمة للبحث.



# الجزء النظري

# المفصل الأول

عموميات حول الطين

## 1. تعريف الطين

عرف الطين على مر العصور بتعريفات تتكيف مع حالة المعرفة واستخداماته المختلفة في ذلك العصر. لكون الطين مادة عالمية لا يمكن أن تقتصر على تعريف واحد فقط ، فمصطلح "الطين" يأتي من الكلمة اليونانية (argilla)، أصلها argos تدل على اللون "الأبيض"، لون طين الكاولين المستخدم في السيراميك ، على الرغم من أن معظم الطين ليس له اللون الأبيض. فمصطلح "الطين" يشير إلى الصخور الطبيعية دقيقة الحبيبات أو مواد التربة التي تجمع بين واحد أو أكثر من المعادن الطينية مع آثار من أكاسيد المعادن والمواد العضوية. تتكون الرواسب الطينية جيولوجيا في الغالب من معادن الفيلوسيليكات تحتوي على كميات متغيرة من الماء محصورة في الهيكل المعدني للطين. يكتسب الطين لدانة عند احتوائه على الماء ويصبح قاسي وغير لدن عند تجفيفه أو حرقه [29-32].

العديد من الرواسب التي تحدث بشكل طبيعي تشمل كلا من الطمي والطين، إلا ان الطين يتميز عن غيره من التربة بدقة حبيباته وتمعدنه، فحجم جسيمات الطمي أكبر من الطين. ومع ذلك، هناك بعض التداخل في حجم الجسيمات والخصائص الفيزيائية الأخرى. يختلف التمييز بين الطمي والطين حسب التخصص، فعلماء الجيولوجيا و التربة عادة ما ينظرون إلى الفصل في حجم الجسيمات من 2 ميكرون (الطين كونه أدق من الطمي)، وغالبا ما تصنف الرواسب من 4-5 ميكرون، والكيمياء الغروية تستخدم حجم 1 ميكرون [29]. يميز المهندسون الجيوتقنيون بين الطمي والطين على أساس خصائص اللدونة للتربة، مقاسة بحدود أتربيرغ (Atterberg limits) للتربة ، فالمرجع ISO14688 صنف الطين بحجم اقل من 2µm. كما هو موضح بالجدول 1.I.

## الجدول 1.I. حجم الجسيمات المكونة للتربة [33]

اسم وصفة الحبيبات		مدى حجم الحبيبات (mm)
حصى	خشن	20-60
	متوسط	6.3-20
	ناعم	2.0-6.3
تربة	خشن	0.63-2.0
	متوسط	0.2-0.63
	ناعم	0.063-0.2
طمي	خشن	0.02-0.063
	متوسط	0.0063-0.2
	ناعم	0.002-0.0063
طين		≤ 0.002

## 2. المعادن الطينية

تؤدي تجوية التربة و عدة أنواع مختلفة من الصخور إلى تكون معادن طينية ، تعتمد نوعية المعادن الطينية المتكونة على العديد من العوامل هي: نوعية الصخور الأصلية، المناخ، التضاريس، النباتات

والزمن ، هذه العوامل تحدد بيئة التجوية وبالتالي نوعية المعادن الطينية التي يمكن أن تنشأ، تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية ، فهي فيلوسيليكات الألومنيوم المائية، تحتوي احيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنيسيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية، وغيرها من الكاتيونات [34] ، كما بالجدول 2.I.

### الجدول 2.I التمييز بين الطين والمعادن الطينية [35]

المعادن الطينية	الطين
طبيعية وصناعية	طبيعي
لا يوجد معيار للحجم	حبيبات دقيقة > (2µm او 4µm)
قد تشمل غير الفيلوسيليكات	تحتوي الفيلوسيليكات كمكونات رئيسية
لدنة عند الترطيب	لدنة عند الترطيب (مع بعض الاستثناءات مثل طين الصوان)
تتصلب بالتجفيف أو الحرق	تتصلب بالتجفيف أو الحرق

### 3. بنية المعادن الطينية

تتنتمي المعادن الطينية لعائلة الفيلوسيليكات وهي عبارة عن بلورات متكونة من تكدس عدة طبقات حيث نميز لهذه البنية ما يلي:

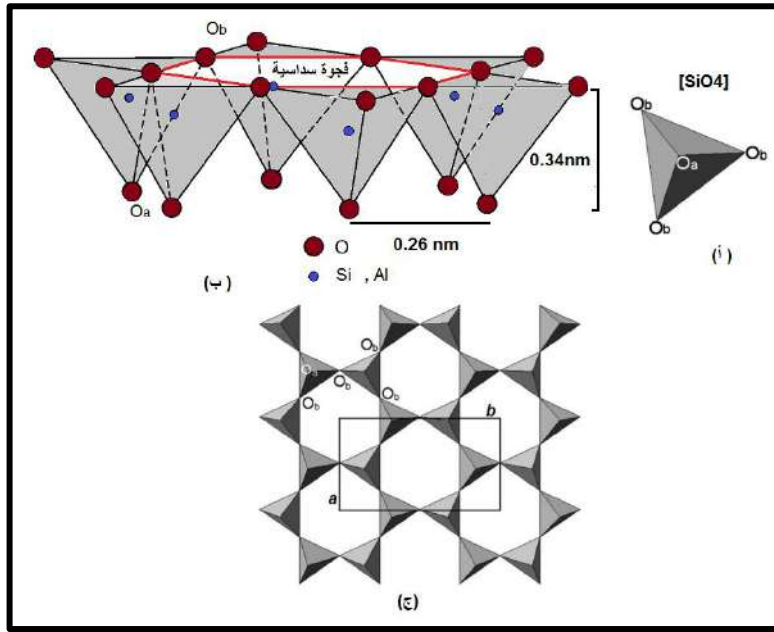
- ✓ المستويات: تتكون من ذرات مثل: Mg، Al، Fe، Si، O،..... الخ .
- ✓ الوريقات: تنتج من تراكم عدة مستويات مشكلاً وريقات رباعية الوجوه (tétraédriques) أو ثمانية الوجوه (octaédriques).
- ✓ الطبقات: تراكم عدة وريقات.
- ✓ الفراغ البيني : هو الفراغ بين طبقتين يمكن أن يحتوي على كاتيونات أو جزيئات...
- ✓ البلورات : ناتجة من تكدس عدة طبقات .

### 1.3 الوريقات

#### 1.1.3 وريقة رباعية الوجوه

تتكون هذه الوريقة من وحدة أساسية متكررة من  $(SiO_4)^{4-}$  سيليكون-أكسجين، يتشكل هذا التركيب من 4 أيونات من الأوكسجين السالبة ( $O^{2-}$ ) مرتبطة بروابط تكافؤية مع أيون السيليكون الموجب ( $Si^{4+}$ ) مكونة مجسماً رباعي الأوجه الشكل (I.01.أ) هذا المركب الناتج عبارة عن أيون سالب [36]، للحصول على التعادل تشترك رباعيات الوجوه بذرات أكسجين القاعدة من جهة ، ومن جهة اخرى مع ذرات السيليكون المجاورة لتشكل بناء شبكي متصلاً من تماثيل سداسية متناظرة نميز لها فجوة سداسية بين كل 6 رباعيات مترابطة (silanol) الشكل (I.01.ب) ، استمرار عملية البلمرة تؤدي الى تشكل الوريقة الرباعية كما هو موضح في (الشكل I.01.ج) ، سمك هذه الوريقة حوالي 3.4Å ، بينما تبقى لكل رباعي ذرة أكسجين في الرأس خارج المستوي تسمى أكسجين القمة ويرمز لهذه الوريقة بالرمز T [37].

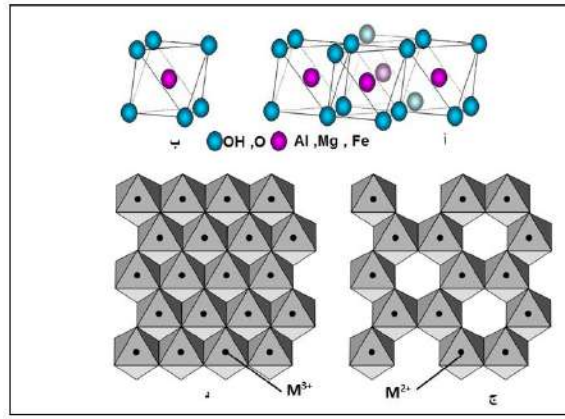




الشكل 01.I بنية وريقة رباعية الوجوه [32]

### 2.1.3 وريقة ثمانية الوجوه

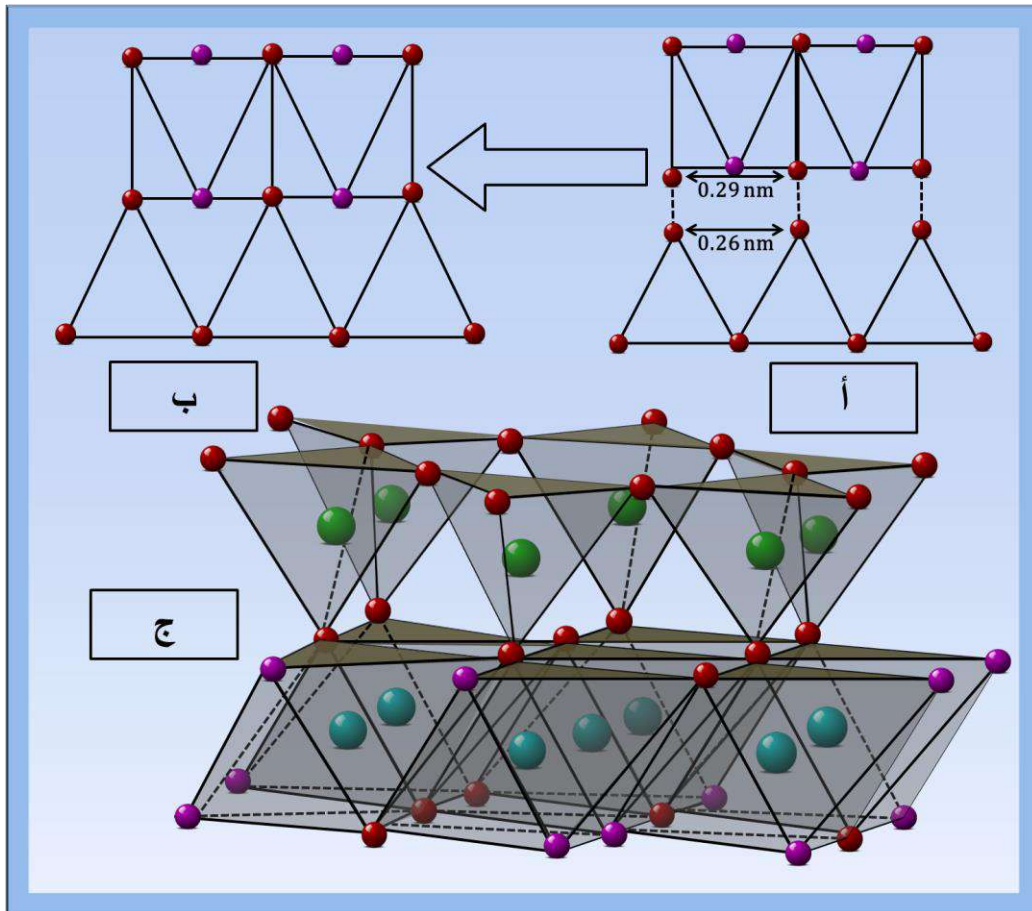
تتكون هذه الوريقة من وحدة أساسية وهي مجسم ثماني الوجوه يتشكل من الكاتيونات الرئيسية ( $Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$ ) محاطة بستة مجاميع هيدروكسي، تكون الصيغة العامة لهذا التجمع : البريسيت ( $n[Mg_3(OH)_6]$ (brucite) أو الجيسيت ( $Al_2(OH)_6$ )(gibbsite) الشكل (أ.02.I). ويمكن أن تترابط هذه الوحدات فيما بينها عن طريق تشارك الأضلاع الجانبية الشكل (ب.02.I) ليتكون الشكلين سداسي أو شبه سداسي من الوريقة المتناظرة و تعتمد في ذلك على نوع الكاتيون الرئيسي، فإذا كانت مواقع ثماني الوجوه كلها مشغولة بكاتيونات ثنائية التكافؤ  $M^{2+}$ ، فإن كل مجسم ثماني الوجوه يتشارك في ذرتي أكسجين مع كل مجسم مجاور والتي يكون عددها ثلاثة مجسمات و تسمى الوريقة المتشكلة في هذه الحالة (dioctaédrique) الشكل (ج.02.I)، أما إذا كانت الكاتيونات الرئيسية ثلاثية التكافؤ  $M^{3+}$  فإنها تشغل اثنين من ثلاثة مواقع (3/2) اي تتشارك في ذرتين من الأكسجين مع كل مجسم مجاور و التي يكون عددها في هذه الحالة ستة مجسمات وتسمى الوريقة المتشكلة في هذه الحالة (trioctaédrique) الشكل (د.02.I)، يرمز لكلاهما بالرمز O [38].



الشكل 02.I العناصر البنائية لوريقة ثماني الوجوه [38]

### 2.3 الطبقات

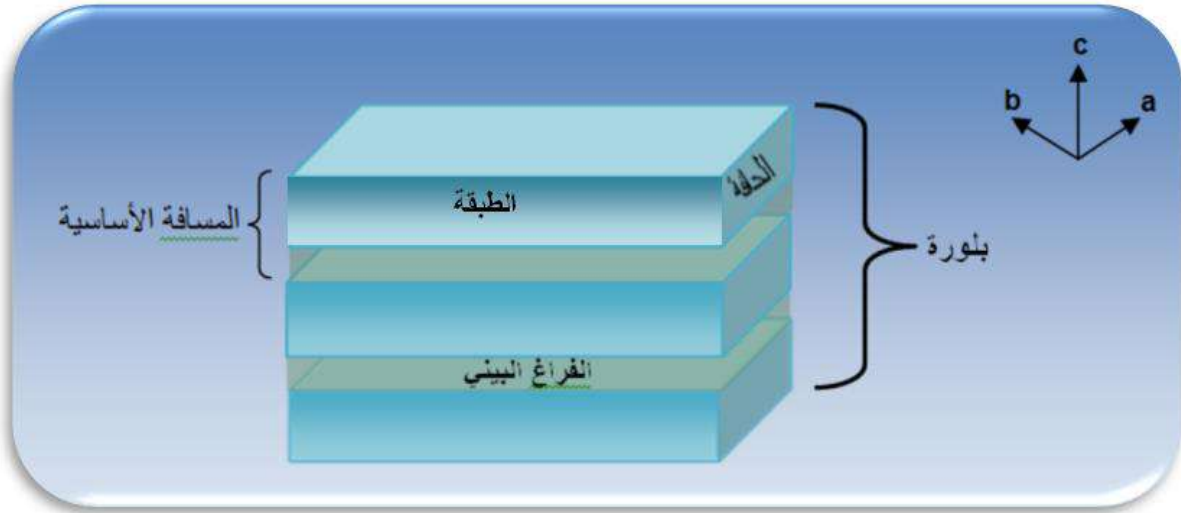
تتشكل البنية المتراسة للمعادن الطينية عن طريق تطابق عدد من الوريقات رباعية و ثمانية الوجوه ، حيث تحمل كل وريقة رباعية الوجوه على قممها ذرة أكسجين لديها القدرة على الارتباط ، تتجه هذه القمم نحو وريقة ثمانية الوجوه ليتشكل مستوي مشترك مع المواقع الأيونية للـ O، ينتج عن تراكم الطبقات فراغات بينية تحتوي على الماء وكاتيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية . إن هذه الطبقات تمثل الوحدة البنائية الأساسية للمعادن الطينية [39] ، الشكل 03.I.



الشكل 03.I كيفية ارتباط وريقتي رباعي وثمانى السطوح

## 3.3 البلورات

تنتج من تكديس الطبقات لتشكيل جسيمات معدن الطين كما هو مبين في الشكل 04.1. عدد الطبقات المكدسة في جسيم واحد يعتمد على طبيعة المعادن الطينية . تتكون جسيمات الإيليت عادة من 5 إلى 20 طبقة من نوع TOT، أما في جسيمات الكاولينيت عدد الطبقات المكدسة تتراوح من 10 إلى أكثر من 200 طبقات [40].



الشكل 04.I البنية العامة للفيلوسيليكات [41]

## 4. تصنيف المعادن الطينية

## 1.4 معايير التصنيف

تصنيف المعادن الطينية يرتكز على عدة عوامل منها : نوع تجمع الوريقات (O وT) ، نوع الكاتيونات في ثماني الوجوه ، شحنة الطبقة ونوع العناصر في الفراغ بين الطبقات ( كاتيونات ، جزيئات ماء ، .....). وفيما يخص بين طبقات الطين ، هناك معايير أخرى مثل طريقة التراص والتركيب الكيميائي ونوع الأفراد الطينية والمبينة بالجدول 3.I.

الجدول 3.I تصنيف الفيلوسيليكات [42]

التكوين	الأفراد	المجموعة الفرعية	المجموعة	النوع
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	ديكيت (dickite)	كاولينيتات (Kaolinites)	كاولينيت (Kaolinite)	1/1
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	ناكرت (nacrite)			
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	كاولينيت (Kaolinite)			
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	انتيقوريت (antigorite)	سربنتيت (serpentite)	طالك (talc)	
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	بيروفيليت (pyrophyllite)	بيروفيليت (pyrophyllite)		

$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	طالك (talc)	طالك (talc)		1/2
$(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$	مونتوريونيت (montmorillonite)	سمكتات ثنائي ثماني الوجوه (smectites dioctaédrique)	سمكتيت (smectite)	
$Mg_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	سابونيت (saponite)	سمكتات ثلاثي ثماني الوجوه (smectites trioctaédrique)		
$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	فرميكليت ثنائي رباعي الوجوه (vermiculite dioctaédrique)	فرميكليت ثنائي رباعي الوجوه (vermiculite dioctaédrique)	فرميكلينات (vermiculites)	
$(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	فرميكليت (vermiculite)	فرميكليت ثلاثي رباعي الوجوه (vermiculite trioctaédrique)		
$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	مسكوفيت (muscovite)	ميكا ثنائي رباعي الوجوه (micas dioctaédrique)	ميكا (micas)	
$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	فلوقوبيت (phlogopite)	ميكا ثلاثي رباعي الوجوه (micas trioctaédrique)		
$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	ميسكوفيت (muscovite)	كلوريت ثنائي رباعي الوجوه (chlorite dioctaédrique)	كلوريت (chlorite)	2/1/1
$(Mg,Fe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	فلوقوبيت (phlogopite)	كلوريت ثلاثي رباعي الوجوه (chlorite trioctaédrique)		

#### 2.4 تصنيف المعادن الطينية البسيطة

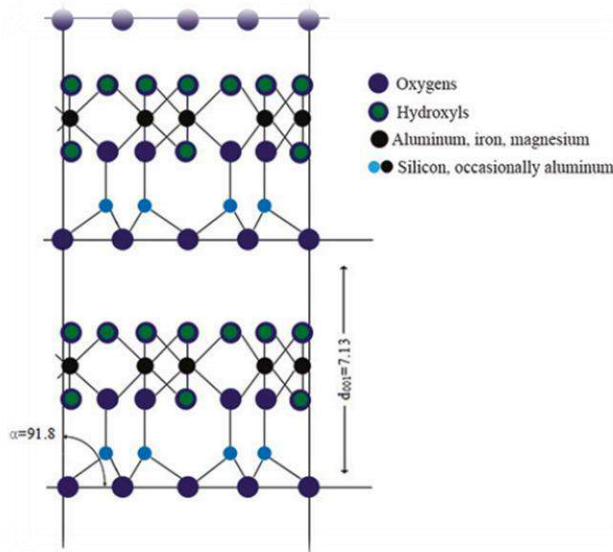
البنية الأساسية لجميع المعادن الطينية هي نفسها، حيث تتألف من ورقة رباعي السطوح وأخرى ثمانية السطوح التي يتم تجميعهما معا بطرق معينة. التغيير في الهيكل الأساسي يجعل تكوين المعادن الطينية

الرئيسية جد مختلف. وتجري مناقشة هياكل وخصائص العديد من المعادن الطينية في الفقرات الفرعية التالية.

## 1.2.4 معادن (1/1)TO

### ✓ مجموعة الكاولين

وتشمل مجموعة الكاولين: الكاولينيت، الديكيت، الناكريت، و الهالوسيت المتشكل من تحلل الفلسبار أورثوكلاز (على سبيل المثال في الجرانيت). الديكيت و الناكريت نادر إلى حد ما، وعادة ما توجد مختلطة مع الكاولينيت في رواسب من أصل حراري [37]. هيكمل مجموعة الكاولين يتألف من عدة طبقات كل طبقة تنتج من ترابط وريقة رباعي السطوح وأخرى ثمانية السطوح الشكل I.05. الكاولينيت، الديكيت و الناكريت تمتلك تركيب كيميائي متماثل، مجموعة الكاولين لديها الصيغة الجزيئية  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . التركيب الكيميائي لأغلبية مجموعة الكاولين هو  $SiO_2$  ،  $Al_2O_3$  و  $H_2O$  و كميات طفيفة من Mg و K و Ti.... الخ. تختلف معادن الكاولين في طريقة تكديس طبقات الوحدة فوق بعضها البعض، سمك الطبقة الواحدة حوالي  $7.13 \text{ \AA}$  [37]. الهالوسيت يوجد في شكلين مميّه و غير مميّه. الشكل المميّه من الهالوسيت لديه فراغ قاعدي  $10 \text{ \AA}$  ، في حين الشكل غير المميّه يملك فراغ قاعدي  $7.2 \text{ \AA}$ . بلورة الهالوسيت لها شكل اسطوانة صغيرة متوسط قطرها  $300 \text{ \AA}$  و أطوال تتراوح بين  $0.5$  و  $10 \mu\text{m}$  [43].

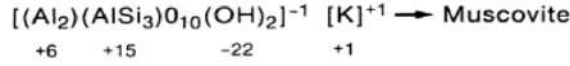
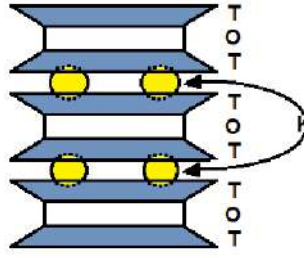


الشكل 05.I بنية جسيمة الكاولينيت [37]

## 2.2.4 معادن (2/1)TOT

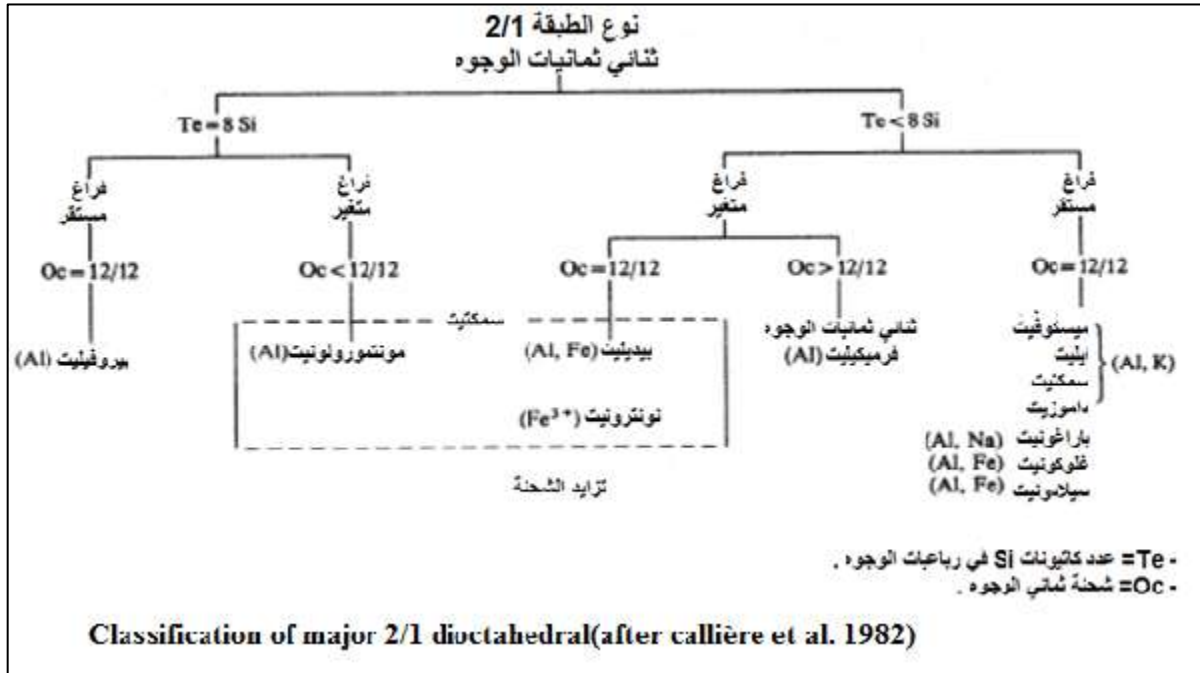
هذا النوع من المعادن يتكون من وريقتين احدها رباعية الوجوه والأخرى ثمانية الوجوه بفراغ قاعدي  $10 \text{ \AA}$ . الوريقة الثانية T تتوضع مقلوبة بالنسبة للأولى.

✓ الميسكوفيت : هو المعدن المعين لهذه المجموعة يمثل مستبدلات رباعي الوجوه ونقص الشحنة في الفراغ البيني يعوض بشوارد  $K^+$ . كما هو موضح في الشكل 06.I.



الشكل 06.I البنية المعدنية للميسكوفيت [44]

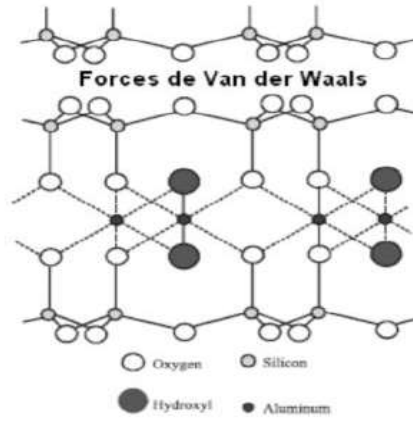
كما هو ممثل في الشكل 07.I هذا النوع من المعادن يجمع الميكانت ثنائي ثمانية الوجوه ، الفرميكولينات والسكتينات.



الشكل 07.I تصنيف معادن الطين للنوع 2/1 ثنائي ثمانية الوجوه [45]

✓ مجموعة الطالك والبيروفيليت

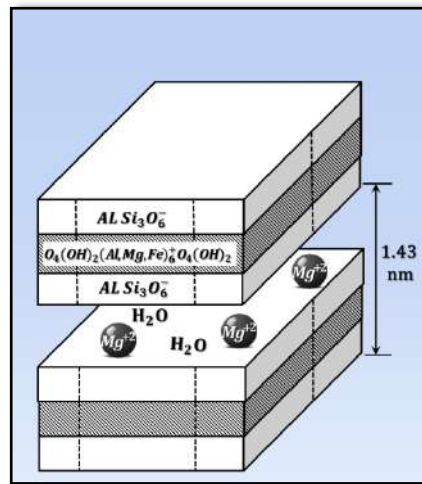
يتكون من تراكب طبقات وكل طبقة تتكون من وريقة ثمانية الوجوه متوضعة بين وريقي رباعي الوجوه كشكل سندويتش بما أن رباعيات الوجوه مختلة التوضع ، فالترابك لا يكون مثالي وبدل الحصول على بنية سداسية ، نتحصل على بنية أحادية الميلان (Monoclinic) . ففي الطالك ، كل المواضع ثمانية الوجوه مشغولة بشوارد  $Mg^{2+}$  ، لكن في البيروفيليت اثنان من ثلاثة مشغولة بشوارد  $Al^{3+}$  . الطالك والبيروفيليت يتواجدان في صخور من نوع schistes (صخر بركاني صفائحي) . البيروفيليت صيغته الكيميائية  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  وله بنية (TOT) متعادلة الشحنة الكهربائية . طبقات هذه البنية ممثلة في الشكل 08.I ، حيث تحافظ على تجمعها بفضل قوى فان دروالس التي تجعلها ثابتة [46].



الشكل 08.I مخطط تمثيلي لبنية البيروفيليت شوهد على طول المحور x [46]

### ✓ مجموعة الفرميكوليتات

تتميز بوجود كاتيونات مميهة في الفراغ البيني ، له شحنة (x) تتراوح بين 0.6 و 0.9 ، ضعيفة جدا بالنسبة للميكا (x=1) لكن مرتفعة جدا بالنسبة للسكيتيت (x=0.2-0.6). المعقد بين الطبقات يحتوي عادة كاتيونات Mg او Ca وطبقتين من جزئ الماء. الفرميكوليتات ثنائي ثماني الوجوه تنتج عموما من تغير الميكا (اليت او الميسكوفيت ) وتكون بكثرة في التربة . الفرميكوليتات ثلاثي ثماني الوجوه ينتج أيضا عن تغير الكلوريت أو يتشكل من جديد ، يصعب تحديده بواسطة الأشعة X لامتلاكه فراغ قاعدي متغير بدلالة الكاتيون بين الوريقات ( في اغلب الأحيان Mg يتواجد بين الطبقات) الفرميكوليتات غير حساسة للإذابة. لذا ينصح بالتشبيع المسبق للفرميكوليتات بـ  $MgCl_2$  من أجل الحصول على خاصية Mg جد مستقرة . كما هو موضح بالشكل 09.I.



الشكل 09.I البنية البلورية (Vermiculites) و المسافة الأساسية مع وجود  $Mg^{2+}$  و جزيئات الماء في الفراغ البيني [41]

## ✓ مجموعة الميكا

مجموعة الميكا ثنائي ثمانية الوجوه يمكن تمثيلها في مخطط ثلاثي بين البيروفيليت ( دون استبدال ) ، سيلادونيت ( مستبدلة ثمانية الوجوه ) والميسكوفيت ( مستبدلة رباعية الوجوه ) . الميكا ثلاثية الوجوه مرتبطة من حيث الشكل بالطالك . يضم معادن مثل الفلوجوبيت والبيوتيت وبعض الأفراد الغريبة التي تحتوي على  $Li$  ،  $Ni$  ،  $Zn$  ،  $Mn$  في ثمانية الوجوه ولا تعتبر معادن طينية نظرا لندرتها .

## ✓ مجموعة السميكتيتات

تعتبر المجموعة الأكثر تنوعا لمعادن 2/1، الوحيدة المتواجدة فقط في الجسيمات الدقيقة للصخور. مثل الفرميكوليت، السمكتيت واللذان يتميزان بوجود الماء بين الوريقات لكن بشحنة كاتيونية ضعيفة جدا ( $x=0.2-0.6$ ) ، التغير في تركيب مجموعة السمكتيت مرتبطة بوجود إختلاف في التبادل الكاتيوني، وهذا يعطي ضعف الشحنة الكاتيونية الجدول 4.I. السمكتيت المحتوية على كاتيونات ثنائية التكافؤ  $Mg$  او  $Ca$  تحتوي على طبقتين من الماء بين الوريقات وذات فراغ قاعدي ما بين  $(14 - 15)$  Å. على العكس السمكتيت مع الكاتيونات أحادية التكافؤ مثل  $Na$  يحتوي على طبقة واحدة فقط من الماء ( $d=12$  Å).

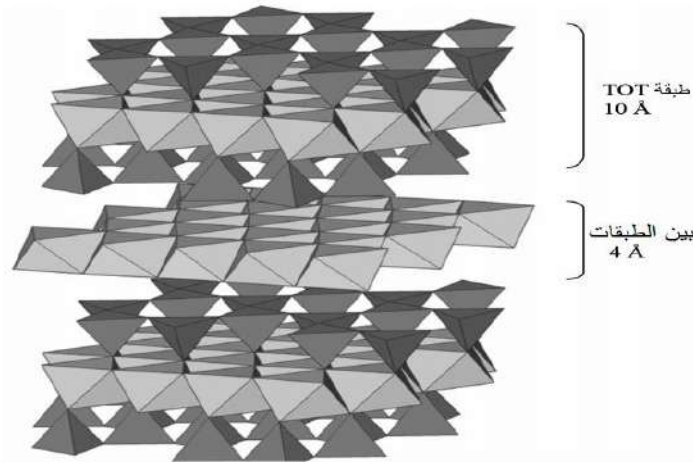
## الجدول 4.I تركيب السمكتيتات [47]

المعادن	Z رباعية الوجوه	Y ثمانية الوجوه	X ما بين الطبقات
ثنائي ثماني الوجوه			
بيروفيليت	$Si_8$	$Al_4$	-
مونتموريلونيت	$Si_8$	$Al_{3.3}Mg_{0.7}$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$
بيديليت	$Si_{7.3}Al_{0.7}$	$Al_4$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$
نونترونيت	$Si_{7.3}Al_{0.7}$	$Fe_4^{3+}$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$
ثلاثي ثماني الوجوه			
طالك	$Si_8$	$Mg_6$	$(0.5Ca, Na)_{0.8}$
سابونيت	$Si_{7.2}Al_{0.8}$	$Mg_6$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$
هيكوريت	$Si_8$	$Mg_{5.3}Li_{0.7}$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$
سوكونيت	$Si_{6.7}Al_{1.3}$	$Zn_{4-6}(Mg, Al, Fe^{3+})_{2-0}$	$(0.5Ca, Na)_{0.7}$

## 3.2.4 عائلة الكلوريت أو معادن (2/1/1)TOTO

وتشمل بالإضافة إلى تكوين طبقة من سلسلة 1/2، وريقة ثماني السطوح من نوع بريسييت التي تناسبها في الفراغ بين الطبقات (النوع الرابع من ورقة ثماني السطوح تتكون من الألومنيوم والمغنيسيوم أو الحديد) ، المسافة بين طبقات متتالية هو  $14$  Å [48] .





الشكل 10.I البنية البلورية لمعدن الكلوريت [49]

### 3.4 بنية المعادن شبه الورقية

هو طين ليفي من نوع 1/2 ، يتميز بوربقات متقطعة لها بنية قريبة للطالك من حيث التركيب لكن مع بنية ذات سلاسل كما يوجد في البيروكسان او الامفيبول (المبهمة). رباعيات الوجوه تربط بين السلاسل حيث اوكسجين القمة يتوضع بالتناوب في الأعلى أو الأسفل من الأشرطة المجاورة. وربقات رباعي الوجوه مستمرة، بينما وربقات ثماني الوجوه متقطعة. يوجد فراغات عريضة بين السلاسل الممتلئة بالماء و الكاتيونات القابلة للتبادل. البنية الشريطية متعلقة بالطين ذات مظهر ليفي .

### 4.4 النتيجة

تصنيف المعادن الطينية يرتكز على بنياتها المختلفة ، حيث توجد 3 بنيات رئيسية هي :

✓ المعادن T/O أو 1/1 ذات فراغ قاعدي 7 Å في الكاولنيت.

✓ المعادن T/O/T أو 1/2 ذات فراغ قاعدي :

• 9.5 Å في الطالك و البيروفيليت

• 10 Å في الابلت والهالوسيت

• 14.5 Å في الباليقورسكيت

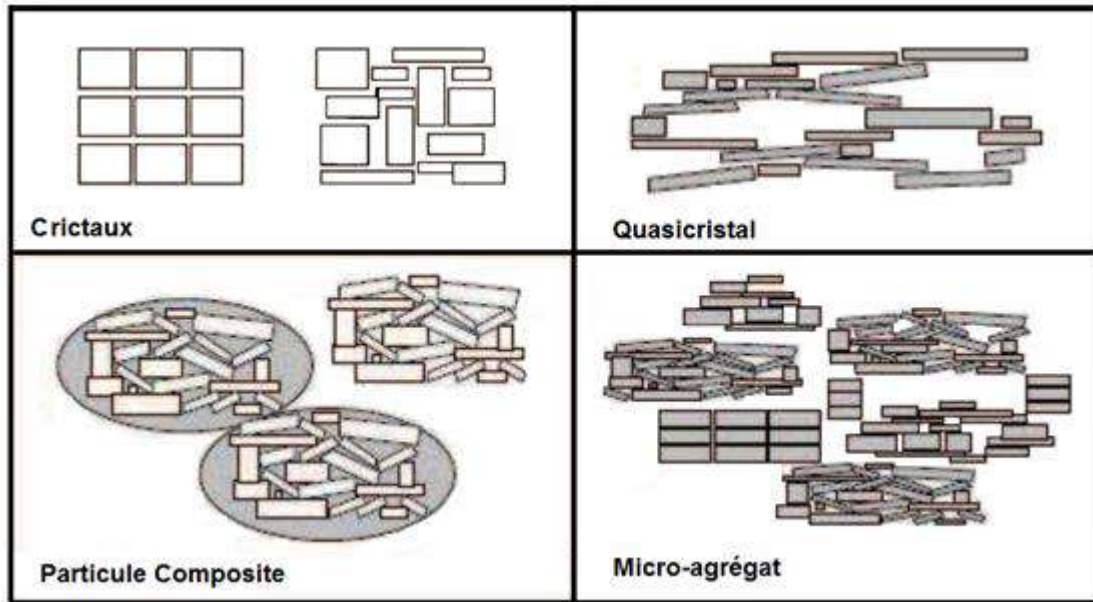
• 12 Å في السيبوليت

• 14 Å إلى 15 Å في السمكتيت والفرميكوليت

✓ المعادن T/O/T/O أو 2/1/1 ذات فراغ قاعدي 14 Å (في الكلوريت).

### 5. خصائص المعادن الطينية

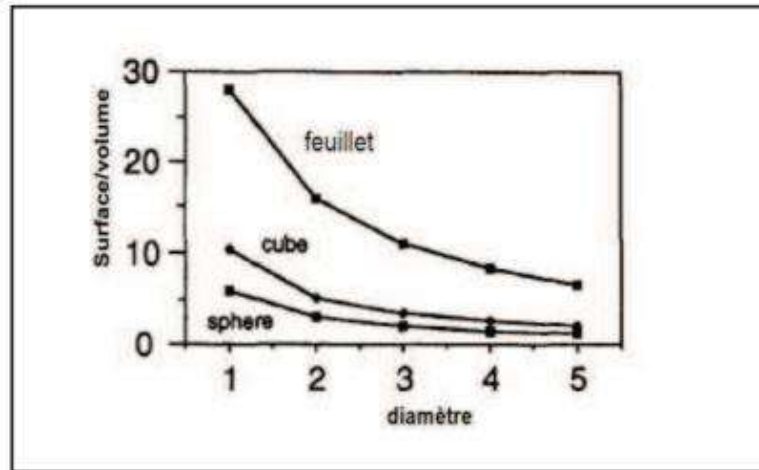
الطين يملك خصائص جد مهمة في التطبيقات الصناعية المتعددة نذكر منها : كبر السطح النوعي ، سعة الاماهة ، شحنات السطح ، السلوك الغرواني وسعة التبادل الكاتيوني . خصائص سطح الطين ترتبط كثيرا ببنية ونسيج البلورات الفردية (معادن الطين) تتعلق عموما بتكوين شبه البلورات ، الجسيمات ، أو التجمعات على حسب عدد الإرتباطات وتنظيمها. كما في الشكل 11.I ، التنظيم المرتب أو غير المرتب للبلورات الطينية او الجسيمات او التجمعات ، يؤدي بنا الى إمكانية الوصول لمواقع السطح الفعالة [50].



الشكل 11.I بنية و نسيج الطين [50]

### 1.5 السطح النوعي

السطح النوعي (SS) ، يسمى كذلك المساحة الكتلية ، فهي تمثل المساحة الكلية لكل وحدة كتلية ويعبر عنها عموما بوحدة  $m^2/g$ . الطين يعرف منذ القرن التاسع عشر كمعادن صغيرة الحجم التي لا يكشف عنها بالمجهر الضوئي (optique)، تملك في الغالب خصائص مشتركة، حجمها الدقيق يكسبها سطح كبير بالنسبة لحجم الجسيمات [48] الشكل 12.I.



الشكل 12.I تغير النسبة سطح / حجم بدلالة قطر الجسيمات [51]

تتزايد المساحة النسبية بتناقص القطر، مساحة الطين أكبر من مساحة المعادن التي تملك نفس الحجم ذات شكل مختلف. خصائص الطين محدد أساسا بالسطح الداخلي و الخارجي، فالمساحة الكلية تتضمن السطح الخارجي (بين الجسيمات الطينية) و السطح الداخلي (متعلق بالفراغ بين الوريقات) [51].

الجدول 5.I يعطي قيم مساحة السطح للعائلات الطينية الرئيسية.

السكمتيت يمتلك المساحة الكلية العظمى . الترتيب التنازلي للمساحات الكلية بدلالة نوع الطين هي السكمتيت < الفيرميكايت <<< الايليت < الكاولينيت = الكلوريت [52].

### الجدول 5.I قيم مساحة السطح للعائلات الطينية الرئيسية

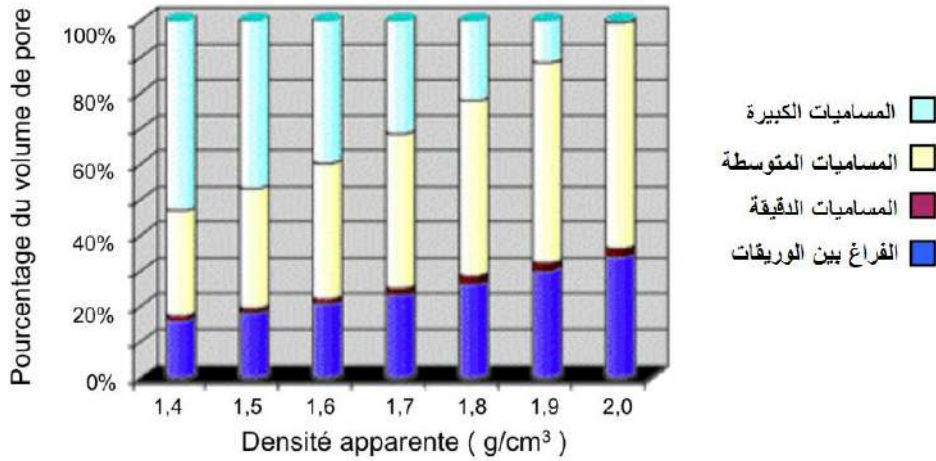
المراجع	المساحة النوعية ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	المعادن الطينية
[54-53]	200-800	سكمتيت
[55]	500-700	فيرميكايت
[54-53]	90	كلوريت
[57-53]	5-50	كاولينيت
[54-53]	80-200	ايليت

### 2.5 المسامية

المسامية (هي الحجم غير المشغول في الوريقات) حيث ترتب بدلالة حجمها ، ويصنف الطين المضغوط حسب (ANDRA, 2005) [58] :

- ✓ الفراغ بين الوريقات أو نانو مسامية ( $d_{int} \sim 1nm$ ).
  - ✓ ميكرو بور ( $\phi \sim 2 - 10nm$ ) ترتبط بالمسامية بين الجسيمات .
  - ✓ ميزوبور ( $\phi \sim 10 - 50nm$ ) ترتبط بالمسامية بين الجسيمات وبين الحبيبات.
  - ✓ المسامية الكبيرة ( $\phi > 50nm$ ) ، عادة بعد بضع ( $\mu m$ ) ترتبط بالمسامية بين الحبيبات.
- النوعين الاخيرين قابلين للقياس بمقياس المسامية الزئبقي أو امتزاز الماء أو الآزوت . امتزاز الماء او الآزوت الوحيدان اللذان يسمحان بتحديد مسامية نانو وميكروبور. هذه التقنيات تسمح أيضا بقياس المساحة النوعية للطين والتي تتعلق بطبيعة الوريقات فالكاولينيت الذي يتشكل من وريقات كبيرة يملك مساحة نوعية قدرها  $20 m^2/g$  ، في حين أن المونتوريلونيت له مساحة نوعية من الرتبة  $800 m^2/g$  [57].

نسب كل نوع من المسامية تتغير على حسب طريقة التجفيف و معدل الإنضغاط ، فضغط الطين يقاس بالكثافة الجافة  $\rho_s$ . أي كتلة صلب لكل وحدة حجم. تأثيرها على نسب كل نوع من المسام فمن أجل البنتونيت MX80 موضحة في الشكل 13.I [58]. إنخفاض المسامية الكلية غالبا ما يحدث نتيجة لإنخفاض مسامية ميكروبور، والذي يؤدي الى ارتفاع نسب الميزوبور و الماكروبور في حالة العينات المشبعة بالماء ، في حين الضغط يستطيع ان يغير في حالة الإماهة بين الوريقات [59].

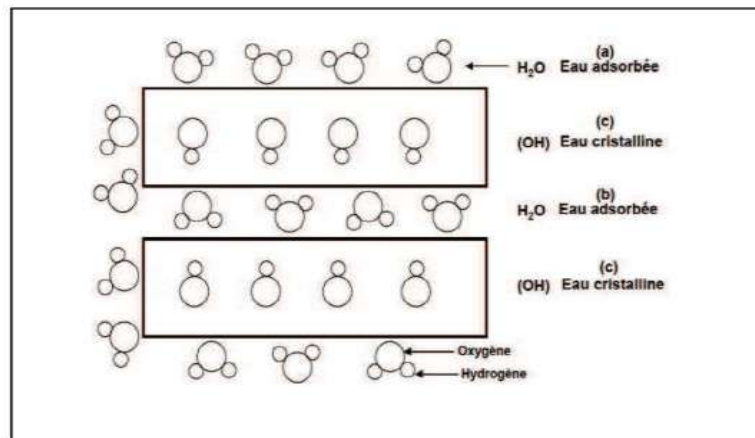


الشكل I.13. تأثير الانضغاط (مقاسة بالكثافة الظاهرية للطين الجاف) بدلالة نسب كل نوع مسامية [58]

### 3.5 الإماهة

درجة الإماهة تتغير من عائلة معادن طينية الى أخرى [48] فبعض المعادن الطينية لها قدرة على إحتواء جزيئات ماء في بنيتها كما هو مبين في الشكل I.14، هذا الماء يغير من بُعد الوريقة بواسطة الإنتفاخ. هذا الطين يسمى بالطين المنتفخ (Argiles gonflantes). السمكتيات و الفيرميكيلات والمعادن الداخلة في تكوين الوريقات من طبيعة سمكتيت أو الفيرميكلييت، لها القدرة على التمدد. اندماج الماء عكوس عند الضغط الجوي و يتعلق بالحرارة و ضغط البخار. كلما كان الهواء رطبا كلما استطاع الطين أن يدمج جزيئات الماء.

بحسب الإماهة، طبقة الماء تملك سمك 0.25nm أو 0.52nm تتطور في وسط المعادن المنتفخة، هذه الإماهة تؤدي الى زيادة الحجم ليصل الى 95%. بالرغم من أن الطين اللينفي يحتوي على الماء الممتز، لكن لا يملك خاصية الإنتفاخ. ففي مناخ له فصول متباينة، وجود السمكتيات يؤدي الى هدم التربة ففي الشتاء السمكتيات تتضخم وفي الصيف تجف مؤدية الى تشكل تشققات عريضة.



الشكل I.14. توزيع الماء في الجسيمات الطينية [60]

(a) جزيئات الماء الممتزة على سطح جسيمات الطين (b) جزيئات الماء المرتبطة بالكاتيونات في الفراغ بين الوريقات (c) ماء بلوري على شكل هيدروكسيل الذي بواسطة نزع هيدروكسيله ليشكل جزيئات ماء

## 4.5 سعة التبادل الكاتيوني

أصل سعة التبادل الكاتيوني (CEC)

سعة التبادل الكاتيوني في الطين ناتجة عن ظاهرتين أساسيتين [61] :

## ✓ وجود المستبدلات المتماثلة (CEC الداخلي)

بالنسبة للمونتموريلونيت الآلية الأساسية للتبادل الأكثر شيوعا هي استبدال  $Al^{3+}$  بـ  $Mg^{2+}$  في طبقة ثماني الوجوه، فمن اجل هذا الطين المسافة بين المواقع السالبة المتواجدة على مستوى طبقة ثماني الوجوه والكاتيون القابل للاستبدال المتواجد على سطح الوريقات لها قوى تجاذب ضعيفة. استبدال Si بـ Al في طبقة رباعي الوجوه هي أيضا ممكنة الحدوث [45].

## ✓ ظواهر الحافة (CEC الخارجي)

على حواف الوريقات ، تكافؤ كل من السيلسيوم و الاوكسجين في طبقة رباعي الوجوه من ناحية ، والألمنيوم والاكسجين في طبقة ثماني الوجوه من ناحية أخرى غير مشبعة ، ولتعويض هذا التكافؤ ، تتفكك جزيئات الماء فتظهر مجموعات سيلانول (Si - OH) او اليمينول (Al-OH) التي تستطيع اكتساب أو تحرير بروتونات حسب الـ pH ، هذه الأخيرة يمكن أن تستبدل بكاتيونات أخرى ، فعدد وطبيعة شحنة حافة الوريقة ترتبط مباشرة بالـ pH ، حيث أثبت لانجمير 1916 [62] أن شحنات حافة الوريقات تعطي أهمية أكثر دلالة عندما ينخفض حجم الجسيمات، هذه الظواهر تشرح تقريبا 20% من السعة الكلية للتبادل في السمكتيت .

طرق قياس CEC

لتحديد الـ CEC يصطدم بمشكلتين أساسيتين : الـ pH الوسط أثناء القياس ، إختيار الكاتيون المستعمل .

(1) المشكلة المتعلقة بـ pH المعلق ، لها 3 امكانيات ، كل واحدة تملك سلبيات :

✓ يمكن أن يكون الـ pH قيمة ثابتة ، عموما  $pH=7$  ، عند نقص أو زيادة الـ pH نحتاج الى إضافة حمض أو أساس للمعلق. الكاتيون المختار كشاهد يدخل في سباق كبير أو قليل التدافع مع كاتيون الحمض أو القاعدة (عموما يكون  $H^+$  أو  $Na^+$ ). الخطأ في إحداث نقص في كمية الكاتيون الشاهد الثابت يؤدي إلى خطأ في تقدير قيمة CEC.

✓ الـ pH مثبتة عند قيمة نوعية متعلقة بنقطة إنعدام الشحنة أو نقطة التعادل الكهربائي .

✓ القياس يتحقق عند pH غير ثابت ، هذا الأخير يتعلق بالمحلول والطين المستعملين (خاصية التأثير الواقي متواجدة في كل عائلات الطين ) .

سلبيات هذه الطريقة : الـ pH المقاس يمكن أن يكون مختلف عن الـ pH المستخدم في الأوساط الطبيعية، وعن الـ pH المستخدم في التجارب اللاحقة .

(2) المشكلة الثانية أثناء قياس CEC في إختيار الكاتيون الشاهد. الدراسة السريعة للمراجع تبين بأن هذا

الاختيار واسع جدا لعدد كبير من الكاتيونات المقترحة لخدمة الهدف. هذه الكاتيونات المستعملة في شكلها غير المعقد مثل الكالسيوم ، الصوديوم ، المغنيزيوم ، الباريوم ، الأمونيوم [63] على هيئة أملاح لأحماض عضوية مثل أسيتات الأمونيوم [64] أو بشكل معقدات عضوية مثل: ثيووريا الفضة، هكسامين الكوبالت [65-66] أيضا اثيلين ثنائي امين النحاس أو الكيل أمونيوم [67]، قيمة CEC تستطيع أن تتغير بطريقة معبرة جدا لنفس العينة مع مختلف الكاتيونات الشاهدة [63-68].

أصبحت الـ CEC مقدار ضروري رغم المشاكل المختلفة لتحديدها تجريبيا . سعة التبادل الايوني يعبر عنها بالـ mEg/100g من المعادن عند الـ pH=7 ، الكاتيونات القابلة للتبادل والأكثر استخداما:  $S^{2-}$ ،  $Cl^{-}$ ،  $Po_4^{3-}$ ،  $NO_3^{-}$  ، أما الأنيونات :  $K^{+}$ ،  $Na^{+}$ ،  $H^{+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ .

### الجدول 6.I يعطي القيم المميزة لسعات التبادل الأيوني للمعادن الطينية

سعة التبادل (mEg/100g)		نوع الطين
الكاتيونات	الأنيونات	
13-7	15-3	الكاولينيت
-	10-5	الهالوسيت. 2H <sub>2</sub> O
31-21	150-80	مونتوريلونيت
-	40-10	ايليت
4	150-100	فرميكوليت
-	40-10	كلوريت
-	30-20	سبيوليت-اتابولجيت

### 6. الإيليت:

تعرف المعادن الطينية الإيليتية أيضًا بمعادن الطين المشابهة للميكا بسبب تشابهها الهيكلي مع الميكا المميهة. تتكوّن الإيليت من ثلاث طبقات تشبه المايكا ، طبقة ثماني الوجوه بين طبقتي رباعيّ الوجوه سيليكاتية (من النوع 2: 1) ، وهذه الطبقات ترتبط ببعضها بكتيونات ثابتة أو قابلة للاستبدال. يتم تحديد الأنواع المعدنية المحددة في هذه المجموعة من خلال الاختلافات في تكوين ورقة الاوكتاهدرا ونوع الكاتيونات البينية. اثنين من المعادن في هذه المجموعة المشتركة في التربة هي الإيليت والفيرميكوليت. الإيليت هو مكون هام في التربة الطينية وقد وصفه ميتشال بأنه "ربما يكون أكثر المعادن الطينية شيوعا التي تحدث في التربة المصادفة في الممارسة الهندسية". يمتلك الإيليت نفس البنية البلورية للميكا المسكوفيتية. يتألف هذا الهيكل من سندويتش سيليك-جيسيت -سيليك الشكل 1 في الملحق أ.

ينتج الاستبدال المتشابه من الألمونيوم الى السيليكون في ورقة رباعي الوجوه شحنة سالبة على سطح هذه الطبقات. تتوازن هذه الشحنة مع أيونات البوتاسيوم والسيزيوم وأيونات الأمونيوم بين الطبقات 2: 1. تتناسب هذه الأيونات مع ثقب نصف قطرها 1.32- أنجستروم في قواعد وريقات السيليكا ، ونتيجة لذلك يتم تثبيتها في موضعها ولا يمكن استبدالها. يختلف الإيليت عن المسكوفيت في وجود بديل أقل تشابكاً في الورقة رباعية السطوح ، وشحنة سطحية سالبة أقل ، وكمية أقل من البوتاسيوم بين الطبقات. إن تكديس طبقات الإيليت هو أيضا أكثر عشوائية ، و الإيليت يحدث مع حجم الجسيمات أصغر بكثير من مسكوفيت. ونتيجة لذلك ، فإن الإيليت له قيم وسيطة لمساحة السطح (من 80 إلى 200m<sup>2</sup>/g) ، وسعة تبادل الكاتيون (10 إلى 40 mmol/100g) ، ومؤشر ي انتفاخ ونشاط. وبسبب قوة رابطة البوتاسيوم البينية ، يبقى التباعد القاعدي للإيليت يساوي 10 أنجستروم عندما يتعرض للسوائل القطبية .





# الفصل الثاني

## الإمتياز

## 1. تعريف الإمتزاز

الإمتزاز هو ظاهرة تحدث عندها تراكم مادة في السطح البيني بين طورين (غاز- صلب ، سائل -غازي ، سائل - صلب ، سائل - سائل ، صلب- صلب). يتعلق الإمتزاز بقوى التجاذب والطبيعة والشدة المسؤولة عن تماسك الأطوار المتكاثفة (السائلة أو الصلبة) [69]. سطح الطور الذي يجذب مكونات الطور الآخر يسمى بالماز (adsorbent) ، وتسمى الجزيئات الممتزة بالامتزاز (adsorbat). وبالتالي ، يحدث الإمتزاز إذا سمحت الشروط الطاقوية أو الحركية للجزيء بالالتصاق على سطح الطور الماز [69].

## 2. أنواع الإمتزاز

يصنف الإمتزاز اعتمادا على نوع وطبيعة القوى التي تربط بين جزيئات أو أيونات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة ، فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الإلكتروني. وعليه يمكن أن يصنف الإمتزاز الى نوعين :

## أ- الإمتزاز الفيزيائي

الإمتزاز الفيزيائي يطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي او إمتزاز فاندروالس ( Vander waals ) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والمادة الممتزة دون تغير كيميائي للجزيئات الممتزة و يملك حرارة امتزاز ضعيفة تقدر بـ (40 KJ/mol).

## ب- الإمتزاز الكيميائي

في حالة الإمتزاز الكيميائي، العملية ناتجة عن تفاعل كيميائي حيث تتشكل روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة و سطح الماز [70]. تحدث تغيرات في البنية الجزيئية و تتحرر طاقة تقدر ما بين (40-200Kj/mol) [71].

يمكن التمييز بين نوعي الإمتزاز باستخدام العديد من المعايير المبينة بالجدول 1.II.

## الجدول 1.II مقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي [72]

الخصائص	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
أنواع الروابط	روابط فاندروالس	روابط كيميائية
درجة الحرارة العملية	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة
انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	تدمير انفرادية الجزيئات
الانتزاز	ضعيف	صعب
الحركية	سريع ، مستقل عن درجة الحرارة	بطيء جدا
حرارة الإمتزاز	أقل من 10kcal/mol	أكبر من 10kcal/mol

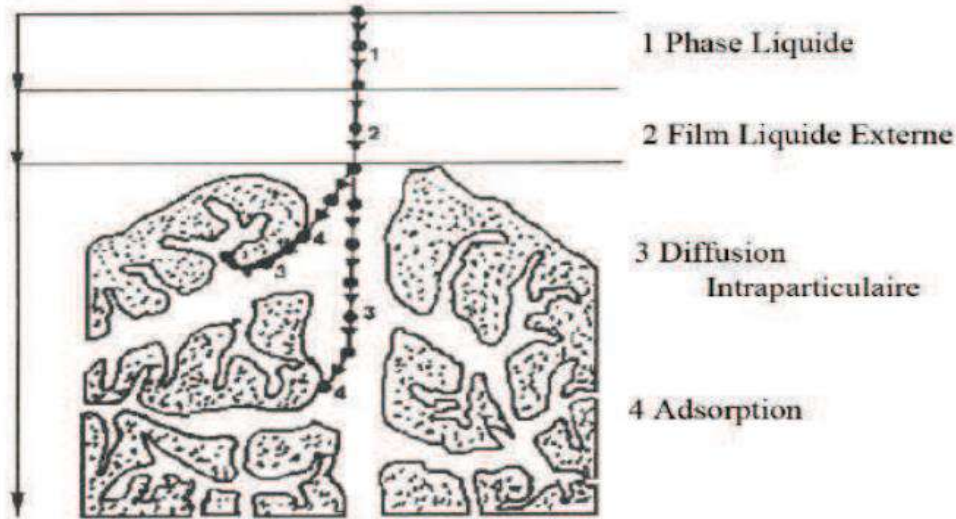
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين أحادي الطبقة	تكوين متعدد وأحادي الطبقة	نوع التكوين

### 3. وصف آلية الإمتزاز

يوجد عدة آليات لامتزاز المذاب على سطح الصلب ، من بين هذه الآليات نذكر [72] :

- الإمتزاز بالتبادل الأيوني
- الإمتزاز باستعمال زوج الكتروني
- الإمتزاز باستقطابية جسور الهيدروجين
- الإمتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي

يحدث الإمتزاز بشكل رئيسي في أربع خطوات، الشكل 1.II تمثل مختلف المجالات التي يمكن فيها تواجد الجزيئات العضوية أو غير العضوية القادرة على التفاعل مع المادة المازة الصلبة.



#### الشكل 1.II مجالات وجود المذاب أثناء الإمتزاز

على المواد ميكرومسامية ، التي يسهل اختراقها [72]

قبل الإمتزاز ، فإن المذاب يمر بعدة مراحل:

- 1- انتشار الممتز في الطور السائل الخارجي نحو الممتز المتواجد بجوار سطح الماز .
- 2- انتشار المادة خارج الحبيبات (انتقال المذاب عبر طبقة سائلة نحو سطح الحبيبات).
- 3- انتقال المادة داخل الحبيبات (انتقال المادة في البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع الفعالة).
- 4- تفاعل الإمتزاز عند الاتصال بالمواقع الفعالة ، عندها يعتبر الجزيء غير حركي .

#### 4. العوامل المؤثرة على توازن الإمتزاز

توازن الإمتزاز بين الماز والمتمز يتأثر بالعديد من العوامل .

##### 1.4. طبيعة الماز

نستطيع تصنيف الماز كالتالي :

– الماز غير القطبي: له ألفة كبيرة تجاه المركبات غير القطبية مثل الكربون، الغرافيت، الطالك... الخ.

– الماز القطبي: مثل جال السيليس و الطين ، الذي يمتاز بالالكترووليتات ، في هذه الحالة يكون الإمتزاز اختياري حيث ترتبط الكاتيونات أو الأنيونات حسب شحنة سطح الماز.

##### 2.4. تأثير المتمز

للحصول على امتزاز جيد يجب تحقيق ألفة بين الصلب و المذاب. بصفة عامة ، المواد الصلبة القطبية تمتاز بالأفضلية الأجسام القطبية الأخرى ، على العكس، الصلب غير القطبي يمتاز بالأفضلية المركبات غير القطبية ، إضافة لذلك ألفة المواد تزداد وفقا لكتلة المتمز .

##### 3.4. أبعاد المسامات

بُعد المسامات جد مهم أثناء امتزاز الأجسام المنحلة مقارنة بالغازية ، وذلك لأن أبعاد الجسيمات المنحلة تستطيع أن تتغير في حدود واسعة مقارنة بأبعاد جسيمات الغاز. أزرق الميثيلين ، المتشكل من جزيئات ضخمة ، يُمتاز بمقدار 4 مرات على الكربون كبير المسام مقارنة بالكربون دقيق المسام .

##### 4.4. السطح النوعي

الإمتزاز يملك خاصية تناسبية [73]. حركة الإمتزاز تتعلق ببعد السطح الخارجي للجسيمات وهي اساسية من أجل استعمال الماز . هذا السطح النوعي الخارجي يمثل جزء صغير من السطح الكلي المتوفر للامتزاز. السطح الكلي للامتزاز يزداد بسحق الكتلة الصلبة [74].

##### 5.4. تأثير درجة الحرارة

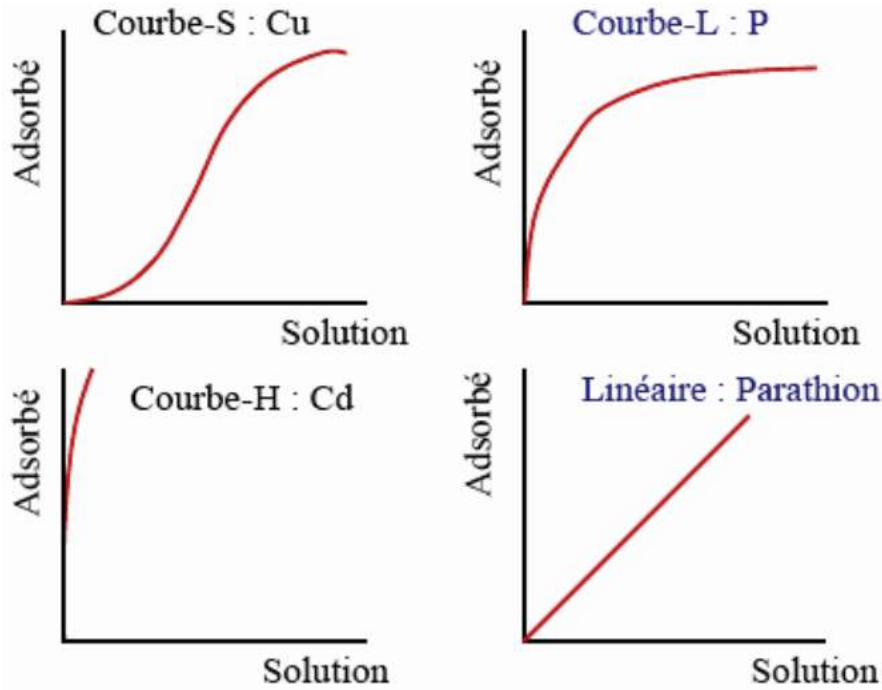
عمليات الإمتزاز غير المعقد من التفاعلات الكيميائية ناشرة دوما للحرارة (طاردة للحرارة)، عندها ترتفع درجة الحرارة تصبح ظاهرة الإنتزاز مهيمنة. على العكس، من أجل إمتزاز نشط (امتزاز كيميائي) بلوغ حالة توازن الإمتزاز يكون بطيء ومنه فزيادة درجة الحرارة تساعد على الإمتزاز .

##### 6.4. تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)

درجة الحموضة في بعض الأحيان لها تأثير كبير على خصائص الإمتزاز و في معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة للـ pH ، هذه الخاصية تنطبق بشكل خاص على امتزاز المواد الحمضية [74].

## 5. الأنواع الرئيسية لإيزوترم امتزاز سائل - صلب

هناك عدة أنواع من إيزوترم الإمتزاز ،حسب ( Sposito ,1984 ) [75] حيث صنفه إلى أربعة أنواع موضحة في الشكل 2.II.



الشكل 2.II الأنواع الرئيسية لإيزوترم الامتزاز [75]

يتم وصف هذه العمليات عن طريق إيزوترمات الإمتزاز التي تربط تركيز المادة (mg/l) في المحلول عند التوازن بالكمية الممتزة ( $q_e$ ) على الطور الصلب (mg/g) عند درجة حرارة ثابتة .

✓ إيزوترام شكل S

يتميز بميل متزايد بدلالة تركيز المادة المدروسة في المحلول ، الذي يؤدي الى ألفة متغيرة بين الماز و المادة الممتزة ، وذلك من أجل تراكيز ضعيفة .

✓ إيزوترام شكل L

يتميز بميل يتزايد بدلالة تركيز المادة في المحلول ، نتيجة ألفة عالية نسبيا في الطور الصلب للمادة الممتزة ، إلى جانب الانخفاض في عدد مواقع الامتزاز.

✓ المنحنى H : اصدار أقصى للمنحنى L يؤدي الي ألفة كبيرة في الطور الصلب للمواد الممتزة عند تركيز منخفض .

✓ المنحنى C (الخطي):

يتميز بميل ثابت مهما يكن تركيز الفرد المعتبر الى أقصى قيمة للامتزاز .

هذا النوع من الايزوترم يمكن أن ينتج إما بواسطة التوزيع الثابت للمادة بين المنطقة البينية والخارجية ، او بالزيادة النسبية في عدد مواقع الماز مع تركيز الممتز .

الايزوتارم L هو الأكثر تجاوب مع كيمياء التربة [75] عدة معادلات للايزوترم تستعمل من أجل اعادة إنشاء المعطيات التجريبية .

### 6. نماذج الايزوترم

عدة قوانين اقترحت لدراسة الامتزاز ، تطورت العديد من النماذج في وصف العمليات المطبقة . الدراسة الأكثر استعمالا تتضمن قياس ايزوترمات الامتزاز الممثلة للتوزيع المتوازن للمذاب بين المذيب والطور الماز . النموذج الأكثر تجاوبا ممثلا في الفقرات التالية:

#### 1.6. ايزوترم لانجمير (Langmuir)

ايزوترم لانجمير [62] مبني على الفرضيات التالية :

- الصلب الماز يملك سعة امتزاز محدودة ( $q_m$ ).
- كل المواقع النشطة متماثلة .
- يمكن للمواقع النشطة أن تمتز جزيء واحد فقط من المذاب (امتزاز طبقة واحدة)
- لا توجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزة . في هذه الحالة ، هو تطبيق بسيط لقانون فعل الكتلة المؤدي إلى ثابت التوازن الترموديناميكي  $K_0$  ( $\text{min}^{-1}$ ) المحدد بالعلاقة أدناه (01.II) .

$$K_0 = \frac{(a_{\text{adsorbé}})_{\text{éq}}}{(a_{\text{sites libres}})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}}} \quad (\text{II.01})$$

نعوض الفاعلية بالتركيز و  $K_L$  بـ  $K_0$  ، فتصبح العلاقة :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad (\text{II.02})$$

$$q_e/q_m = \theta = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (\text{II.03})$$

$K_L$  : ثابت التوازن للانجمير و  $\theta$  : معدل التغطية

تطورات المعادلة II.01 تؤدي الى أشكال خطية لايزوترم لانجمير . من بين الأشكال الخمس المذكورة في المرجع [76] ، اثنان مستعملان بكثرة:

لانجمير I :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \quad (\text{II.04})$$

لانجمير II :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.05})$$

حيث :  $q_m$  و  $q_e$  يعبر عنهما بـ وحدة ( mg/g ) و  $C_e$  بوحدة ( mg/l ) ، الثابت  $K_L$  يعبر عنه بوحدة ( L/mg ) .  $K_L$  يسمى غالبا « b » أو « L » .

يمكن أيضا تحديد قابلية الامتزاز إنطاقا من عامل الفصل اللابيدي  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{bC_0} \quad (II.06)$$

- اذا كان  $R_L < 1$  شروط الامتزاز غير مفضلة .
- اذا كان  $R_L > 1$  شروط الامتزاز مفضلة .
- اذا كان  $R_L = 0$  الامتزاز غير عكوس .

### 2.6. إيزوترم فرندليش (Freundlich)

نموذج فرندليش بسيط وتجريبي [77-78] وهو الأكثر شيوعا. يطبق على العديد من الحالات، ولا سيما حالة

الامتزاز متعدد الطبقات مع التفاعلات المحتملة بين الجزيئات الممتزة .

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (II.07)$$

الشكل الأكثر استخداما، هو السلم اللوغاريتمي لتغيرات  $q_e$  بدلالة  $C_e$ .

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (II.08)$$

يمكن استغلال آخر محتمل للنتائج التي ينتجها إيزوترم فرندليش في الرسم على السلم اللوغاريتمي

لتغيرات معامل التوزيع  $K_F$  بدلالة  $q_e$  :

$$\text{Log } K_F = \frac{1}{n} \log K_F + \frac{(n-1)}{n} \log q_e \quad (II.09)$$

$K_F$ : ثابت يتعلق بسعة الامتزاز وحدته:  $(mg)^{(1-n)} \cdot L^n \cdot g^{-1}$  ،  $C_e$  : (mg/l) ،  $q_e$  (mg/g) .

العلاقة بين  $K_F$  و السعة العظمى للامتزاز ( $q_m$ ) هي :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (II.10)$$

الثابت  $n$  (اللابيدي) يعطي مؤشرا على شدة الامتزاز. ومن المُسلّم به عموما أن القيم المنخفضة لـ  $n$

( $0.1 < n < 0.5$ ) تعبر عن سمة الامتزاز الجيد [79]، أما القيم المرتفعة جدا ( $0.5 < n < 1$ ) تبين

الامتزاز المعتدل أو الضعيف عند ( $n < 1$ ). الثابت  $n$  غالبا ما يعوض بـ ( $1/n$ ) أو عامل عدم التجانس

يجب الملاحظة انه اذا كان  $n$  أو ( $1/n$ ) يؤول الى 1، فان الايزوترم يصبح خطي فهو من النوع C.

### 3.6. إيزوترم دوبينين-رادوشكيفيتش D-R (Dubinin-Radushkevich)

نموذج D-R [80] لا يعمل بفرضية تجانس السطح او كمون الإمتزاز الثابت ، مثل نموذج لانجمير الذي

يعتمد في نظريته الخاصة بملء حجم الميكروبور على كمون الامتزاز المتغير و الطاقة الحرة للامتزاز

ويعطى إيزوترم D-R بالعلاقة التالية :

$$\frac{q_e}{q_{m(D-R)}} = e^{(-\beta E)^2} \quad (II.11)$$

$q_{m(D-R)}$ : السعة العظمى للامتزاز في الميكروبور

$\beta$ : ثابت يرتبط بطاقة الامتزاز حيث :

$$E = 1/\sqrt{\beta} \quad (\text{II.12})$$

ε : كمون Polanyi حيث :

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) \quad (\text{II.13})$$

$C_s$  : ذوبانية المذاب

وتصبح معادلة D-R بالشكل التالي :

$$q_e = \ln(q_{m(D-R)}) - (RT/E)^2 \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2 \quad (\text{II.14})$$

برسم  $q_e$  مقابل  $\ln(C_s/C_e)$  يسمح بتعيين  $q_{m(D-R)}$  و  $E$ .

ثوابت ايزوترم لانجمير لا تشرح خصائص عملية الامتزاز الفيزيائي والكيميائي ، مع ذلك الطاقة المتوسطة للامتزاز (E) تحسب إنطلاقاً من ايزوترم D-R حيث توفر معلومات هامة حول هذه الخصائص [81].

- الامتزاز الفيزيائي يهيمن على آلية الامتزاز .
- التبادل الايوني هو العامل المهيمن .
- الامتزاز يهيمن على الانتشار داخل الجزيئات [82].

#### 4.6. ايزوترم هاركينز-جورا (Harkins-Jura)

ايزوترم هاركينز-جورا [83] يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$q_e = \sqrt{A/(B + \log C_e)} \quad (\text{II.15})$$

حيث A و B عوامل ايزوترم H-J.

الشكل الخطي لهذه المعادلة :

$$1/q_e^2 = \frac{B}{A} - 1/A \log C_e \quad (\text{II.16})$$

ايزوترم H-J هو معادلة تصف الامتزاز متعدد الطبقات و يعبر عنها أحيانا بعدم التجانس في توزيع المسامات .

#### 5.6. ايزوترم هالسي (Halsey)

ايزوترم الامتزاز لهالسي [84] ، يعطى بالعلاقة التالية :

$$q_e = e^{\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}} \quad (\text{II.17})$$

حيث  $K_H$  ثابت هالسي .

(n) : اس ، يمكن التعبير عن ايزوترم هالسي من خلال شكلها الخطي كما يلي :

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n} \ln K\right) - \left(\frac{1}{n} \ln C_e\right) \quad (\text{II.18})$$



هذه المعادلة متلائمه مع امتزاز متعدد الطبقات. العلاقة بين المعطيات التجريبية و النظرية تبين وجود مسامية غير متجانسة للمتزرات .

### 7. حركية الامتزاز

عده نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعه امتزاز المذاب على الصلب .

#### 1.7. النموذج الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren)

في حالة التفاعل شبه الرتبة الأولى ، سرعه الامتزاز تتناسب طرديا مع  $(q_e - q_t)$  و بالتالي يمكن وصفها بالعلاقة التالية :

$$dq/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (II.19)$$

حيث :

$K_1$  : ثابت السرعه لحركية شبه الرتبة الاولى  $(\text{min}^{-1})$ .

$q_t$  : سعه الامتزاز عند اللحظة  $t$  بوحدة  $(\text{mg.g}^{-1})$ .

$q_e$  : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة  $(\text{mg.g}^{-1})$ .

نكامل العلاقة (II.19) من أجل شروط محددة :  $q_t = 0$  عند  $t=0$  و  $q_t = q_t$  عند  $t = t$  تصبح :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - K_1 t \quad (II.20)$$

بعض الكتاب اقترحوا تحديد ثابت السرعة الإجمالي انطلاقا من المعادلة التالية [85] :

$$\text{Ln} [1 - (C_0 - C_t) / (C_0 - C_e)] = -K_0 t \quad (II.21)$$

$C_0$  : التركيز الابتدائي بوحدة  $(\text{mg.l}^{-1})$

$C_e$  : التركيز عند التوازن بوحدة  $(\text{mg.l}^{-1})$

$C_t$  : التركيز عند اللحظة  $t$  بوحدة  $(\text{mg.l}^{-1})$  ،  $t$  : الزمن بوحدة  $(\text{min})$

$K_0$  : ثابت السرعة الاجمالي بوحدة  $(\text{min}^{-1})$ .

### 2.7. نموذج حركية شبه الرتبة الثانية

سرعه تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلقة بالكمية الممتزة على سطح الماز و الكمية الممتزة عند التوازن .

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة [86] :

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (II.22)$$

حيث :  $K_2$  : ثابت سرعة الامتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية بوحدة  $(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$

$q_t$  : سعة الامتزاز عند اللحظة  $t$  ،  $q_e$  : سعة الامتزاز عند التوازن.

نكامل العلاقة (II.22) من أجل شروط محددة:  $q_t = 0$  عند  $t=0$  و  $q_t = q_t$  عند  $t = t$  تصبح :

$$1/(q_e - q_t) = k_2 t + 1/q_e \quad (II.23)$$

### 3.7. نموذج التشفت داخل الجسيمات

بصفة عامة، هناك أربع خطوات في عملية الامتزاز للمواد الصلبة المسامية [87] وهي كما يلي:

- ✓ نقل المذاب من المحلول نحو طبقة محدودة محيطة بالجسيمات.
- ✓ نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز.
- ✓ نقل المذاب إلى مواقع المواز: نشره في الميكرو والماكرو بور.
- ✓ التفاعلات بين جزيئات المذاب ومواقع السطح النشطة : الامتزاز، التعقيد والترسيب.

#### أ. معامل الانتشار

يتم تحديد معامل الانتشار داخل الجسم عن طريق نموذج Weber و Morris<sup>[88]</sup>. وهي تنشأ تجريبيا عندما يتم التحكم في الامتزاز عن طريق الانتشار داخل الجسيمات، يتناسب جزء المذاب الممتز طرديا مع الجذر التربيعي للزمن  $\sqrt{t}$ ، خلال المرحلة الأولية من الحركية لا تزال كمية الإمتزاز أقل من 20% من السعة القصوى. ويمثل نموذج الانتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية:

$$q_t = K_{int} \cdot \sqrt{t} + X_i \quad (II.24)$$

حيث:

$K_{int}$ : ثابت الإنتشار داخل الجسيم لـ Weber بوحدة  $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$ .

$q_t$ : الكمية الممتزة عند اللحظة  $t$   $(mg \cdot g^{-1})$ .

$X_i$ : تمثل قيمة سمك الطبقة الحدية.

$t$ : الزمن بوحدة (min).

#### ب. نموذج إلوڤيتش (Elovich)

معادلة إلوڤيتش تصف أساسا الامتزاز الكيميائي على الممتازات غير المتجانسة جدا<sup>[88]</sup>.

هذا النموذج يعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\frac{dp}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (II.25)$$

نكامل العلاقة (II.25) من أجل شروط محددة:  $q_t = 0$  عند  $t=0$  و  $q_t = q_t$  عند  $t = t$  و  $t \ll \alpha\beta$  فتصبح:

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (II.26)$$

حيث:  $\alpha$ : معدل الامتزاز الابتدائي بوحدة  $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$ .

$\beta$ : ثابت متعلق بالسطح الخارجي وبطاقة تنشيط الامتزاز الكيميائي  $(g \cdot mg^{-1})$ .

#### 8. الدراسة الترموديناميكية

على العموم ، تغير او تحول نظام يرافقه تغير في الطاقة الحرة لجيبس ( $\Delta G$ ) ، هذا التغير يتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية :

$$\Delta G = \text{الطاقة الحرة في الحالة النهائية} - \text{الطاقة الحرة في الحالة الابتدائية}$$

في حالة تفاعل الجزيئات على السطح ، طاقة جيبس مكونه من مصطلحين ، مصطلح الانتالبي ( $\Delta H$ ) الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات و سطح الماز ، و مصطلح الانتروبي ( $\Delta S$ ) الذي يعبر عن ترتيب و تعديل الجزيئات في الطور السائل على السطح ، الأهمية النسبية لهذه المصطلحات متعلقة بالنظام ماز- ممتز المتوقع :

قابلية التفاعل تعرف بـ  $\Delta G$  بوحدة ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) ، والذي يتوافق مع تغير الانتالبي. نظام الديناميكا الحرارية يتطور دائما بشكل تلقائي نحو مستوى طاقة أقل. لكي يتحقق التفاعل يجب ان يكون  $\Delta G < 0$  .

$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \quad (\text{II.27})$$

$\Delta G$  : التغير في الانتالبي الحرة ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) و  $\Delta S$  : التغير في الانتروبي ( $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ ) بشكل عام ، ظاهرة الامتزاز مصحوبة دوما بعملية حرارية يمكن أن تكون طاردة للحرارة ( $\Delta H < 0$ ) أو ماصة للحرارة ( $\Delta H > 0$ ) [89].

قياس حرارة الامتزاز  $\Delta H$  هي المعيار الاساسي الذي يسمح بتمييز الامتزاز الكيميائي و الفيزيائي تغيير الطاقة الحرة في الامتزاز الفيزيائي تتراوح بين ( $-20\text{kJ.mol}^{-1}$ ) و ( $0\text{ kJ.mol}^{-1}$ )، أما الامتزاز الكيميائي تتراوح بين ( $-40020\text{kJ.mol}^{-1}$ ) و ( $-80\text{kJ.mol}^{-1}$ ) [90].

العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من العلاقة الحرارية (II.27). وعلاقة فانن هوف [87]

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (\text{II.28})$$

نتحصل على معادلة (Eyring) [91] :

$$\ln k = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{II.29})$$

$k$  : ثابت توزيع الامتزاز ،  $R$  : الثابت العام للغاز المثالي ( $R=8.314\text{ j.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ ) ،  $T$  : درجة الحرارة ( $^{\circ}\text{K}$ ) ،  $\Delta S$  : التغير في الانتروبي .



# الفصل الثالث

عموميات حول المياه

المستعملة و طرق معالجتها

## عموميات حول المياه المستعملة

### 1. تعريف المياه المستعملة

الأنشطة البشرية المحلية والزراعية والصناعية تُنتج جميع أنواع النفايات والتربة التي يتم نقلها عن طريق السيول و التي تسبب أنواعا مختلفة من التلوث في بيئة الاستقبال. تتشكل هذه المجموعة من مياه الصرف والنفايات التي تدعى بمياه الصرف الصحي [92].

مياه الصرف الصحي هي جميع مياه الأنشطة المنزلية والزراعية والصناعية المحملة بالمواد الملوثة التي تدخل أنابيب الصرف الصحي. وتشمل مياه الصرف الصحي وكذلك مياه الأمطار وحمولتها الملوثة، مسببة جميع أنواع التلوث والانزعاج للبيئة المستقبلية [93] [94].

### 2. مصادر المياه المستعملة

تصنف المياه المستعملة إلى أربعة أنواع:

#### 1.2 المياه المستعملة المنزلية

الماء المستعمل المنزلي هو الماء الذي تم استعماله من طرف السكان و الذي يحتوي على كل المواد المضافة الى الماء خلال استعماله ، و هكذا فهو يتكون من نفايات جسم الانسان (فضلات، منظفات،... الخ) بالإضافة الى الماء المستعمل في صرف مياه المراحيض و مياه المجاريير (المياه الناتجة من الاستحمام ، غسل الملابس ، اعداد الطعام و تنظيف اواني المطبخ... الخ) .

#### 2.2 المياه المستعملة الصناعية

تأتي المياه المستعملة من المباني المستخدمة في الأغراض الصناعية أو التجارية أو الحرفية أو الخدماتية، ومياه التبريد الخاصة بمضخات الحرارة والتكييف الهوائي. قبل صرفها في الشبكة العامة، يجب معالجتها وفقا لطبيعتها من أجل حماية البيئة المستقبلية. ويرتبط تركيب هذه المياه بالنشاط الصناعي، ويمكن تصنيف المنشآت الصناعية على أساس القطاعات الصناعية ، فالتصنيف الصناعي الدولي الموحد (ISIC) ، قام بتقسيمها إلى عدة قطاعات أهمها : مصانع العجين والورق ، مصافي النفط ، الصناعات المعدنية الأولية ، الصناعات الكيماوية (العضوية وغير العضوية) باستثناء مصافي البترول، صناعات تحويل المعادن (التعدين الثانوي، الآلات، المعدات الإلكترونية، معدات النقل، أدوات القياس، .... الخ) ، الصناعات الغذائية الزراعية ، صناعات النسيج والملابس وصناعات تجهيز الأخشاب (مناشر الأخشاب، وتصنيع الأثاث، ... الخ)، الصناعات المتنوعة غير المصنفة في القطاعات السابقة على سبيل المثال (معالجة الحجر، الطين و الطباعة.... الخ) [95].

### 3.2. مياه الأمطار الملوثة

فمن بين مياه الصرف الصحي تلك التي تأتي من هطول الأمطار ، محملة بالمعادن العالقة والهيدروكربونات.

## 4.2. الملوثات الزراعية

تأتي النفايات السائلة من الأراضي المزروعة بعد الرش والجريان السطحي. هذه المياه غنية بالمواد المغذية (النيتروجين والفوسفور) والملوثات العضوية (المبيدات).

### 3. مقاييس تصنيف الملوثات

تحدد معايير تصريف المياه المستعملة بمؤشرات النوعية الفيزيوكيميائية والبيولوجية. ويعبر عن مقدار التلوث بوحدة ( mg/l ) حيث تقاس بإجراء سلسلة من التحاليل ، بعض هذه العوامل هي دليل على حدوث تعديلات التي بفضلها نستطيع نقل المياه إلى بيئات الاستقبال الطبيعية ولذلك تستخدم تحاليل العوامل الفيزيوكيميائية ، هذه العوامل تحدث تغيرات في الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للنفايات ، حيث نقوم بقياسها عند دخول وخروج المياه المستعملة من محطة المعالجة كما هو مبين بالجدول 01 بالملحق ب و كذلك في الاوساط الطبيعية. وهي :

#### 1.3. درجة الحرارة

درجة الحرارة عامل بيئي مهم في الاوساط المائية. ارتفاعها يحدث خلا كبيرا في الحياة المائية (التلوث الحراري). وهو يلعب دورا هاما في النترجة البيولوجية ونزع النترجين . النترجة تكون مثالية عند درجة حرارة ما بين 28 الى 32°C . من ناحية أخرى، يتم تقليل النترجة إلى حد كبير عند درجة حرارة تتراوح بين 12 و 15°C وتتوقف عند درجة حرارة أقل من 5°C [96].

#### 2.3. درجة الحموضة pH

الكائنات الحية حساسة جدا لتغير الـ pH والنمو السليم للحيوانات والنباتات المائية ، يكون ممكنا فقط عند المجال ما بين 6 و 9. تأثير الرقم الهيدروجيني يعرف انطلاقا من الدور الذي يمارسه على العناصر الأخرى مثل أيونات المعادن التي يمكن أن تقلل أو تزيد من حركتها في المحلول الحيوي المتاح وبالتالي تزداد سميتها. فالـ pH يلعب دورا هاما في تنقية النفايات ونمو البكتيريا. النترجة الأمثل تكون فقط عند قيم pH بين 7.5 و 9.

#### 3.3. العكارة

العكارة تتناسب عكسيا مع شفافية المياه فهي إلى حد بعيد عامل تلوث يشير إلى وجود المواد العضوية أو المعدنية في شكلها الغروي العالق في مياه الصرف الصحي. تتغير تبعاً للمادة العالقة (MES) الموجودة في الماء.

#### 4.3. المواد العالقة (MES)

يمثل الجزء المكون من مجموعة الجسيمات، العضوية (MVS) و المعدنية (MMS) غير المنحلة. و هي تشكل عامل هام يدل بوضوح على درجة تلوث النفايات السائلة الحضرية أو حتى الصناعية. ويعبر عنه بالعلاقة III.1 التالية :

$$MES = MMS(30\%) + MVS(70\%) \quad (III.1)$$

### 5.3. المواد العالقة المتطايرة (MVS)

تمثل الجزء العضوي من (MES) ويتم الحصول عليه عن طريق كلسنة (MES) في  $525^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة. الفرق في الوزن بين (MES) عند  $105^{\circ}\text{C}$  و (MES) عند  $525^{\circ}\text{C}$  يعطي (MVS) ويعبر عنه في الماء بوحدة (mg/l).

### 6.3. المواد المعدنية العالقة (MMS)

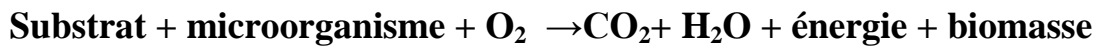
وهي تمثل نتيجة التبخر الكلي للمياه، أي "المستخلص الجاف" الذي يتألف من المواد الصلبة العالقة والمواد القابلة للذوبان مثل الكلوريدات والفوسفات وما شابه ذلك. فوفرة المواد المعدنية العالقة في المياه تزيد من التعكر، وتقلل من الشفافية، وبالتالي تقلل من إنتاجية المجرى المائي، مما يؤدي إلى انخفاض في الأكسجين المذاب فتكبح ظواهر التركيب الضوئي التي تساهم في إعادة التهوية [97].

### 7.3. الناقلية الكهربائية (CE)

الناقلية هي خاصية يمتلكها الماء لنقل التيار الكهربائي. وهو مؤشر على احتواء الماء للأملاح المنحلة (ملوحة الماء) يعبر عنها بالـ الميكرو سيمنس لكل سنتيمتر ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) وهي عكس المقاومة التي يعبر عنها بالأوم على سنتيمتر ( $\text{ohm}/\text{cm}$ ). قياس الناقلية يسمح بتقييم التمعدن الكلي للماء [98]. قياسها مفيد، لأنه خارج القيمة الحدية للملوحة المقابلة لناقلية قيمتها  $2500\mu\text{Sm}/\text{cm}$  ينخفض تكاثر الكائنات الحية الدقيقة، مما يؤدي إلى انخفاض كفاءة التنقية.

### 8.3. الطلب البيوكيميائي للأكسجين ( $\text{DBO}_5$ )

يعبر  $\text{DBO}_5$  عن مقدار الأكسجين المستهلك من قبل البكتيريا عند  $20^{\circ}\text{C}$  في الظلام مع حضانة لمدة 5 أيام للعينة، هذا الزمن يضمن الأكسدة البيولوجية لجزء المواد العضوية الكربونية. يقيس هذا المعيار كمية الأكسجين الضرورية لتحطيم المادة العضوية من خلال الأكسدة الهوائية. ولقياس ذلك، نأخذ كمرجع كمية الأكسجين المستهلكة في 5 أيام، ويتلخص في التفاعل الكيميائي التالي :



### 9.3. الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO)

الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO) هو قياس كمية الأكسجين الضرورية للهدم الكيميائي لجميع المواد العضوية القابلة للتحلل الحيوي أو غير القابلة للتحلل الحيوي في الماء باستخدام بيكرومات البوتاسيوم عند  $150^{\circ}\text{C}$ . ويعبر عنه بـ  $\text{mg}(\text{O}_2)/\text{l}$ . وتدل قيمة النسبة  $\text{DCO}/\text{DBO}_5$  على معامل التحلل الحيوي للنفائات السائلة و يسمح أيضا بتحديد أصله [99]. وعموما قيمه الـ DCO تكون :

من أجل المياه الحضرية	$\text{DCO} = 1.5$ إلى 2 مرة من $\text{DBO}_5$
من أجل المياه الصناعية	$\text{DCO} < 2.5$ مرة من $\text{DBO}_5$
لجميع مياه الصرف الصحي	$\text{DCO} = 1$ إلى 10 مرة من $\text{DBO}_5$



و تعطى العلاقة التجريبية للمادة العضوية (MO) بدلالة كل من  $DBO_5$  و  $DCO$  بالمعادلة 2.III التالية:

$$MO = (2 DBO_5 + DCO)/3 \quad (III.2)$$

### 10.3. قابلية التحلل البيولوجي

تشير قابلية التحلل البيولوجي إلى قدرة تحلل أو تأكسد النفايات السائلة من قبل الكائنات الحية الدقيقة المشاركة في عملية التنقية البيولوجية للمياه ، ويعبر عن قابلية التحلل الحيوي بالمعامل K

$$K = DCO / DBO_5 \quad \text{بحيث:}$$

إذا كان  $K > 1.5$  : هذا يعني أن المواد القابلة للأكسدة تتكون من المواد القابلة للتحلل بدرجة عالية.

إذا كان  $1.5 > k > 2.5$  : هذا يعني ان المواد القابلة للأكسدة تتكون من المواد القابلة للتحلل بدرجة متوسطة.

إذا كان  $3 > k > 2.5$  : هذا يعني ان المواد القابلة للأكسدة تتكون من المواد القابلة للتحلل بدرجة قليلة.

إذا كان  $k < 3$  : هذا يعني ان المواد القابلة للأكسدة لا تحتوي على المواد القابلة للتحلل.

ويدل معامل K العالي جدا وجود عناصر في الماء تمنع نمو البكتيريا مثل أملاح المعادن والمنظفات والفينولات والهيدروكربونات... الخ.

وتحدد قيمة المعامل K لاختيار عملية المعالجة التي يتم اعتمادها، إذا كانت النفايات السائلة قابلة للتحلل البيولوجي، يتم تطبيق المعالجة البيولوجية، إذا كانت غير قابلة يتم تطبيق المعالجة الفيزيوكيميائية [100].

### 4. أنواع وحالات التلوث المائي

ان اختيار الطريقة الأنجع اتباعها في معالجة مياه الصرف تتم على حسب أنواع المصادر الملوثة للمياه، وبالتالي لا بد من الإشارة الى هذه الملوثات و دورها في تلويث المياه وذلك من خلال مناقشة حالات تلوث المياه التالية :

#### 1.4. التلوث الفيزيائي

##### أ. التلوث الحراري

ينتج هذا النوع من التلوث عن تواصل الحمم البركانية بالماء وكذلك استعمال الماء كوسيلة للتبريد في محطات توليد الطاقة الكهربائية و المصانع ومحطات تحلية المياه ، طرح هذه المياه الساخنة بالبحيرات والانهار والمجاري المائية تؤدي الى ارتفاع درجة حرارة المياه ، مما يتسبب في الاخلال بتوازن العمليات البيولوجية الخاصة بالنباتات و الحيوانات في تلك المياه ، ومنه يختل التوازن البيئي [101-102].

##### ب. التلوث الإشعاعي

وهو يترجم بتمركز العناصر المشعة في جسم الكائن الحي ( تسبب أمراض خطيرة ) ، و ذلك بسبب النشاط الإشعاعي الناتج عن المواد المشعة لمختلف المناجم والمخلفات الصناعية والتفجيرات النووية ، وتعد المحطات النووية والمستشفيات ومراكز الأبحاث العلمية من أهم مصادر البشرية لهذا التلوث ، أما طبيعياً قد تكون المياه السطحية التي قد تحتوي على عناصر مشعة طبيعياً مثل اليورانيوم والراديوم [103].

## 2.4. التلوث الكيميائي

### أ. التلوث الصناعي

يحدث هذا النوع من التلوث عند صرف المنشآت الصناعية لمخلفاتها ونواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية، و منه فإنها تشكل خطرا على كل العناصر البيئية، وهذا راجع لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة وتتميز المياه الملوثة الصناعية بوجود:

- المواد الدهنية والعضوية (الصناعات الغذائية ومعامل السلخ) .
- المعادن الثقيلة (صناعة المعادن).
- الأحماض ، القواعد ، مركبات الفوسفور (الصناعة الكيميائية... الخ).
- المواد المشعة (المفاعلات النووية معالجة الفضلات الاشعاعية) [105:104].

### ب. التلوث بالمبيدات والاسمدة الزراعية

ان المبيدات التي تستعمل في مكافحة الآفات الزراعية تصنف من أخطر الملوثات و أكثرها انتشارا ، يؤدي الاسراف في استعمالها الى تلويث التربة ، فيستعملها النبات مباشرة وبذلك تؤثر على الحيوان العشبي ومنه الى غيره، أو تقوم الأمطار بجرفها الى المجاري المائية فتضر بجميع الكائنات الحية فيها ، وهذا الاخير يحصل أيضا مع الاسمدة الزراعية ، التي تضر بدورها الحيوان والانسان بطريقة مباشرة وغير مباشرة [106].

### ت. التلوث بالمخلفات النفطية

يعتبر النفط مصدر من مصادر التلوث المائي و يؤثر بصفة خطيرة عن الكائنات الحية المائية سواء في البحار أو المحيطات والمتمثل في هلاك النباتات المائية بما يحتويه من سموم بحيث يشكل طبقة عازلة تعوق تبادل الغازات بين الهواء والماء بالإضافة الى تلوث الشواطئ ، مما يؤثر على السياحة وصحة الانسان كما يحدث هذا التلوث بسبب الحوادث البحرية بين الناقلات العملاقة ، و من مخلفات مصافي التكرير والسفن والترسبات التي تحدث من ابار النفط والانابيب الناقلة [107].

### ث. التلوث بالأمطار الحامضية

أي انها تكون ملوثة بالغازات الحمضية، مثل اكسيد الكبريت واكسيد النيتروجين اللذان يتحولا الى حمض الكبريتيك والنتريك ، المنبعثة من البراكين واحتراق الوقود ، ومنه تعود الى التربة وباقي مصادر المياه في الطبيعة ، و تضر بجميع المسطحات المائية وخاصة منها المغلقة ، فتعمل على رفع درجة حموضتها مما يؤثر على الكائنات الحية التي تعيش بداخلها ، وايضا تتسبب هذه الامطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة من التربة و تحملها الى البحيرات والأنهار وكذلك المياه الجوفية، مسببة أضرار للكائنات الحية بأنواعها، وذلك بطريقة مباشرة ( استعمال المياه الملوثة) أو غير مباشرة عن طريق السلسلة الغذائية [108].

### ج. الملوثات العضوية

اغلبها من المنتجات الاصطناعية الناتجة عن النشاط البشري.

#### ج 1. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

وهي مركبات ناتجة عن الاحتراق غير الكامل للمنتجات البترولية: الأنشطة الحضرية والصناعية و النقل. عموما لها مصادر منتشرة ففي الجريان السطحي يبلغ متوسط تركيزها من 0.2 إلى 1.5µg/l، اما في المناطق الحضرية يمكن أن يصل إلى 7µg/l. وهي مركبات غير قابلة للذوبان في الماء، تمتز على المواد الصلبة العالقة والرواسب، وبالتالي فهي تتركز بدرجة عالية في البيئة الطبيعية وكما تتراكم أحيائيا في الدهون، بما في ذلك الأسماك والرخويات وكثيرا منها مسرطن. تتراكم الهيدروكربونات غير القابلة للتحلل البيولوجي، حيث تغطي النباتات لتوقف تبادلها الحيوي، وتحول دون نمو الحيوانات والنباتات. عندما تتشكل طبقة سطحية، فإنها تعترض الأكسجنة الطبيعية للمياه.

#### ج 2. مركبات متعددة الكلور-ثنائي الفينيل

وهي مركبات مكلورة مستقرة جدا. كانت تستخدم في المحولات الكهربائية كعوازل وفي تكوين الورنيش والحبر والدهانات والمذيبات... الخ ، احتراقها يولد الديوكسينات والفورانات والمواد المسرطنة المؤدية الى تشوهات خلقية .

#### ج 3. المذيبات المكلورة

فهي تشكل عائلة من المركبات ذات خصائص مماثلة. وبصرف النظر عن كلوريد الميثيل، فهو غازي في درجة حرارة الغرفة، والبعض الآخر سائل. هذه المنتجات تذوب وتجف بسرعة ويمكن استردادها عن طريق التقطير.

#### ج 4. المبيدات الحشرية

المبيد هو منتج يهدف إلى القضاء على النباتات أو الحيوانات غير المرغوب فيها لحماية المحاصيل. ويشمل مصطلح المبيدات الفطرية ومبيدات الحشرات ومبيدات الأعشاب، يسمى كذلك بمنتجات الصحة النباتية.

#### ج 5. مشتقات البنزين

وتشمل هذه المجموعة عدد كبير من الجزيئات المستخدمة في الصناعة كمذيبات الاستخلاص (خاصة في صناعة العطور) ومن بينها مشتقات البنزين مثل: التولوين، الكزولين، كلور البنزن، النيتروبنزن.

#### ج 6. الفينول ومشتقاته

الفينولات مركبات عطرية هيدروكسيلية تستخدم في صناعة البلاستيك، الألياف الاصطناعية، المستحضرات الصيدلانية، صناعة المنظفات والأصبغ والمبيدات وخاصة الكلوروفينولات ومن بينها : الكلوروفينول، والميثيل فينول، ونونيل فينول التي تصنف على أنها مواد ذات أولوية في الخطورة.

## ج . 7. الأصبغة الصناعية

تعرف الصبغة كمنتوج قادر على صبغة مادة بطريقة دائمة، لديها مجموعات تعطيها اللون تسمى كروموفور (chromophores) ومجموعات تسمح لها بالثبوت أوكسوكروم (auxochromes).  
والمصنفة حسب شدة اللون كما بالجدول 1.III

الجدول 1.III تصنيف الأصبغة الصناعية

ملونة	مثبتات اللون
أزو (-N=N-)	امينو (-NH <sub>2</sub> )
نتروزو (-NO ou -N-OH)	ميثيل امينو (-NHCH <sub>3</sub> )
كربونيل (C=O)	ثنائي ميثيل امينو (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
-Vinyl (-C=C)	هيدروكسيل (-OH)
نترو (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	الكوكسيل (-OR)
كبريتيد (>C=S)	مجموعات مانحة للإلكترونات

تستخدم الأصباغ في مجالات رئيسية كالتالي [109]:

- صناعة النسيج.
- صناعة المواد البلاستيكية .
- صناعة دهانات البناء .
- صناعة مستحضرات التجميل.
- صناعة المواد الغذائية (الملونات الغذائية).
- الطباعة (الحبر و الورق).

## 3.4. التلوث البيولوجي

وهذا ناتج عن طرح مياه الصرف في الأوساط المائية النقية، الصالحة للشرب وغير الصالحة مثل الأنهار و البحار، فتعمل على تزويدها بالبكتيريا الممرضة والحيوانات الأولية (الفيروسات)، فيؤدي ذلك الى انخفاض نسبة الاكسجين في الماء وموت الاسماك وتعفن المياه، وقد تستعمل الطحالب هذه المياه العادمة الغنية بالمواد العضوية كسماد فتزيد من انتشارها و كثافتها، وكل ذلك يؤدي الى تلوث المياه [106:101].

## 5. المعايير والتراكيز المسموحة الخاصة بالنفايات والري في الجزائر

تتسبب القيود الناتجة عن تغير المناخ والنمو السكاني والتحول الاقتصادي والاجتماعي في الجزائر في تزايد طلب المياه. في الوقت نفسه، أصبح استخدامه في الري ضرورة، نظرا لشح المياه المناخية وتكثيف الزراعة. لمواجهة ندرة المياه وعدم كفايتها، ولتلبية جميع احتياجات المياه في البلاد، وتوفير مياه الشرب

ذات نوعية جيدة و في ظل هذه الظروف، يشكل قطاع الزراعة أكبر طلب للمياه. في هذا السياق أصبح استخدام مياه الصرف الصحي المعالجة ضرورة يجب أن تكون جزءا لا يتجزأ من استراتيجية التعبئة لجميع الموارد المتاحة.

في الجزائر، زاد استهلاك المياه بشكل مفرط خلال العقد الماضي. زيادة تلوث المياه، وعدم استغلالها يؤدي الى تلوث البيئة وتغيير المياه الجوفية. في سياق إدارة مياه الصرف الصحي المعالجة، وضعت ترسانة قانونية لحماية المستخدمين والمديرين من أجل حماية أفضل للبيئة المائية تنظم النفايات الصناعية السائلة و الواردة في الجدول 2.III.

**الجدول 2.III** القيم القصوى لمحتوى المواد الضارة الموجودة في المياه القذرة غير المنزلية أثناء تفرغها في الشبكة العمومية للتطهير أو في محطة التصفية [110].

المعايير	الوحدة	القيم الحدية العظمى
درجة الحرارة	°C	$30 \geq$
pH	-	8.5 – 5.5
MES	mg/l	600
DBO <sub>5</sub>	mg/l	500
DCO	mg/l	1000
الآزوت الإجمالي	mg/l	150

أما قيم الحد الاقصى لمعايير مياه الصرف الصحي المعالجة الموجهة للري والموضحة في الجدول أدناه [111].

**الجدول 3.III** خصائص المياه القذرة المصفاة لأغراض السقي

المعايير	الوحدة	القيم الحدية العظمى
درجة الحرارة	°C	30
pH	-	8.5 - 6.5
CE	dS/m	3
MES	mg/l	30
DBO <sub>5</sub>	mg/l	30
DCO	mg/l	90
آزوت (NO <sub>3</sub> -N)	mg/l	30

## معالجة المياه المستعملة

### 1. الهدف من المعالجة

لمنع تلوث كل من: المياه الجوفية، التربة، الحياة البحرية، حماية الصحة العامة (الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض)، إعادة استخدام النفايات السائلة للمعالجة الزراعية و تغذية المياه الجوفية وإعادة التدوير الصناعي. حل المشاكل الصحية الناجمة عن تراكم مياه الصرف الصحي.

### 2. طرق معالجة المياه المستعملة

#### 1.2. المعالجة التمهيدية [112]

الهدف منها هو التخلص من المواد الخشنة (الأغصان والأوراق، النسيج... الخ) و العناصر التي من المحتمل أن تعيق خطوات المعالجة اللاحقة، و تشمل:

#### ✓ المصافي

تستخدم لاستخراج النفايات الضخمة عن طريق تتابع شبكات ذات ثقب أكثر دقة (2 إلى 4). ويتم التخلص منها بالتجفيف والحرق أو الردم.

#### ✓ أحواض حجز الرمل

الغرض منها حماية الأجزاء الميكانيكية (مضخات) ضد التآكل و ترسيب المواد غير العضوية الى قاع الاحواض مثل حبيبات التربة والرمال والشوائب حيث تمرر مياه المخلفات السائلة في احواض ترسيب رملية بسرعة مناسبة لتترسب المواد العالقة أما المواد الذائبة فتظل في الماء.

#### ✓ نزع الزيوت و الشحوم

يتم التخلص من المواد الطافية كالزيوت و الشحوم، و يجرى في نفس حوض حجز الرمال السابق، نزع الدهون والزيوت المتواجدة على السطح. يتم حرق الزيوت التي تم جمعها (حالة معالجة النفايات السائلة في المناطق الحضرية) أو إعادة تدويرها لتصنيع الصابون أو المنظفات وفقا لجودتها (في حالة بعض النفايات السائلة الصناعية).

### 2.2. المعالجة الاولى

تتم المعالجة الفيزيوية- كيميائية بهدف استخراج اكبر كمية من المادة العالقة وتسوية المواد العضوية بسهولة. هناك ثلاث طرق ممكنة للعلاج [113]:

#### ✓ الترديد *décantation* (عملية فيزيائية)

مبدأ الفصل بين الصلب والسائل هو الجاذبية، المادة العالقة أو الغروية تميل إلى الفصل عن السائل عن طريق الترسيب.

#### ✓ الطفو *flottation* (عملية فيزيائية)

على عكس التركيد، الطفو هو عملية فصل صلب-سائل أو سائل-سائل، للجسيمات التي تملك كتلة حجمية أقل من الكتلة الحجمية للسائل المحتوي عليه.

### ✓ التركيد باستعمال التخثر-الدمجي **coagulant- flocculant** (عملية فيزيوكيميائية)

يعتمد على تجميع الجزيئات العالقة عن طريق تقنيات التخثر والتلبد وذلك لزيادة الترسيب للحصول على أكبر كتلة. الغرض من هذه المرحلة تحسين خواص المخلفات السائلة وتهيئتها لمرحلة المعالجة البيولوجية ، ويتم في أحواض الترسيب الابتدائي حيث ترسب المواد سواء كانت عضوية أو غير عضوية و نتيجة لذلك تنخفض المواد العالقة بنسبة تصل الى 55% من التركيز الموجود في مياه المجاري قبل معالجتها، كما ينخفض الاكسجين الحيوي المستهلك بنسبة تصل الى 40%، ومن أجل ترسيب هذه المواد ، تمرر مياه المخلفات السائلة في أحواض الترسيب الابتدائي بسرعة 30cm/min وعندها ترسب معظم المواد العضوية العالقة في قاع الحوض حيث تزال منه على فترات ( مرتين او اكثر في اليوم )، هذا وقد تستعمل في بعض الاحيان المواد الكيميائية لزيادة فعالية الترسيب .

### 3.2.3. المعالجة الثانوية أو البيولوجية

الهدف الرئيسي من المعالجة الثانوية هو تحويل المركبات العضوية القابلة للذوبان في المياه الملوثة الى اجسام صلبة عضوية وغير عضوية ملبدة وقابلة للترسيب و ذلك بواسطة العضيات الصغيرة ( الكائنات الحية والدقيقة المحللة ) و بالتالي خفض محتوى الماء المستعمل من المواد العضوية والمغذية كالنيتروجين والفسفور ، هناك عدة طرق للمعالجة اهمها [114]:

#### 1.3.2. طرق المعالجة المركزة

في هذه العمليات، يتم تكاثر الكائنات الحية الدقيقة في مفاعل على دعم خامل.

##### أ. الاسرة البكتيرية

كانت هذه العملية تحظى بشعبية كبيرة في الستينات واولئ السبعينات، وقد أدى وصول سلاسل الحمأة المنشطة إلى بطئ تطورها إلى حد كبير.

المرشح البيولوجي هو عبارة عن منشأة هندسية في الغالب اسطوانية الشكل ممثلة بمادة خاملة (حجرية أو بلاستيكية ) تنمو عليها البكتيريا، حيث تقوم بهدم المادة العضوية التي ترش على سطحها و تمر عبر الفراغات ( تملك معدل فراغي 50%) بين المادة لملئها .

يتم تهوية السرير البكتيري المتشكل طبيعيا او بواسطة مراوح وذلك لضمان تطور التجمعات البكتيرية الهوائية وبالتالي تقليل سرعة الترشيح وهو ما يجعل الاكسدة فعالة .عندما تكون المجمعات البكتيرية كبيرة جدا تنفصل طبيعيا و يتم التخلص منها بالتركيد في الماء [115] .

##### ب. الاقراص البيولوجية

دعامة الكائنات الحية المجهرية المنقية هي أقراص عائمة جزئيا في المياه المستعملة المراد معالجتها هذه الاقراص متصلة فيما بينها بواسطة محور دوار يسمح بمزج الخليط وتهويته. تنمو الكائنات المجهرية

المنقية وتشكل مجتمعات حيوية منقية على سطح الأقراص. يجب تركيد الملوثات السائلة لمنع انسداد معدن الدعامة. الحمأة المنفصلة عن الدعامة يتم التخلص منها بواسطة التوضيح [116].

### الحمأة المنشطة

المعالجة بالحمأة المنشطة هي الطريقة الأكثر تجاوبا وبفضل التخلص الممتاز من الملوثات تصل بكفاءة اكبر من 95% مقارنة بالطرق الاخرى، قد يصعب التحكم في هذه العملية اعتمادا على نوع النفايات السائلة المراد معالجتها خاصة النتروجين والفسفور أو في حالة وجود اختلافات كبيرة في التدفقات اثناء المعالجة [117].

### 2.3.2. طرق المعالجة الموسعة

#### أ. البحيرة الطبيعية

هي تقنية لتنقية المياه المستعملة بنظام مفتوح يحتوي على احواض متتالية تسمح بالتنقية الكلية للمواد العضوية. العضيات التي هي اساس نزع الملوثات العالقة في احواض متسلسلة ذات عمق لا يتجاوز 1.2m. الطحالب النامية طبيعيا في الحوض تضمن انتاج الاكسجين وذلك انطلاقا من ظاهرة التمثيل الضوئي. هذه العملية تسمح بالحصول على مردود ازالة تلوث بنسبة تتراوح بين 70 الى 80 % وتخفيض جيد جدا في التلوث البكتيري [118].

#### ب. البحيرات النباتات العيانية

اضافة الى الطحالب تعيش النباتات المائية في البحيرة ، فالأولى تنتج الاكسجين و الثانية تستعمل الاملاح المعدنية لنموها و بالتالي تساهم في نمو الكائنات الدقيقة التي تتغذى على النباتات نفسها والعناصر المذابة في الماء.

من بين هذه النباتات : زهرة السوسن، القصب ، عشب البرك ، القيصوب الاسترالي ، عدسات الماء .  
تنقية المياه المستعملة المنزلية ببحيرة النباتات العيانية تعطي مردود كافي وانخفاض في DCO يقدر ب87%، اما المواد العالقة فيصل انخفاضها الى 95% وتنخفض الشحنة البكتيرية بكمية كبيرة [119].

#### ت. البحيرة المهواة :

هي تقنية بيولوجية لتنقية المياه المستعملة وذلك بضخ الاكسجين في حوض التهوية . تستعمل العضيات المواد المتواجدة في المياه المستعملة كمغذيات . هذه التقنية لها نفس مبدأ الحمأة المنشطة مع كثافة بكتيرية ضعيفة وغياب إعادة التدوير. يضخ الاكسجين بواسطة مضخات هوائية ولها نفس الاستهلاك الطاقوي للحمأة المنشطة. التركيز يؤمن اساسا بواسطة حوض بسيط أو اكثر ، المواد العالقة تتجمع ببطيء على هيئة حمأة ، التي يجب التخلص منها بطريقة دورية [120].



## ث. الترشيح و الانسياب

تعتمد على معالجة الماء باستعمال التربة (دعامة مرشحة) [121]، ترشح النفايات السائلة بمقدار مئات اللترات لكل متر مربع من الدعامة المرشحة في يوم واحد، هناك اليتان تحدثان هما :

(1) ترشيح المواد العالقة (MES):

كلما كانت التربة خشنة زاد تثبيت المواد العالقة، حيث تقوم هذه الاخيرة بسد ثقب المرشح ولتفادي ذلك يجب اجراء تناوب بين مرحلتي الترشيح والتجفيف. تصاحب ازالة MES نزع الكائنات المجهرية المتنبئة عليها .

(2) امتزاز البكتيريا الحرة بواسطة الحبيبات الرملية للمرشح :

تتشكل طبقة بيولوجية ملوثة، وخاصة في الجزء العلوي من المرشح هذه الطبقة تسمح بالهدم المكروبي للمواد العضوية و المواد المذابة في الماء المستعمل ( الفوسفات والنتروجين ) هذا الهدم يستهلك الاكسجين و ينتج ثاني اكسيد الكربون لذلك يجب تهوية الطبقة لتجنب اختناق الوسط .

تقنيات الانسياب تسمح بالتخلص من الكائنات المجهرية الضخمة (Protozoaire·Helminthes) بواسطة الترشيح/الامتزاز في بداية الدعامة المرشحة. نزع الفيروسات والبكتيريا متعلق بالوسط المسامي، سرعة الانسياب، سمك الدعامة و درجة الاكسدة في الماء المرشح [122].

## 4.2. المعالجة الثالثة

بشكل عام ، أدق عمليات التنقية تسمح بمرور المواد العضوية صعبة التحلل العضوي حيث تفلت في احسن عمليات التركيز. حتى بعد المعالجة الثانوية غالبا ما تحمل المياه الكائنات الحية الدقيقة والملوثات الدقيقة. لإعادة استعمال هذه المياه يجب استخدام طرق للقضاء على الملوثات المتبقية. سوف نتحدث عن التصحيحات الكيميائية التي من شأنها اعطاء المياه نوعية افضل لإعادة استعمالها . الطريقة الاساسية المستخدمة هي التطهير بالكلور ، التي يجب تطبيقها بجرعات مركزة جدا و اوقات اتصال طويلة ولكن ينبغي الاشارة انه بعد هذه العملية تتشكل سموم تضر بالحياة المائية ولذا يجب اجراء عملية نزع الكلور قبل التخلص منها .

الى جانب التطهير بالكلور هناك طرق اخرى متواجدة لكن بقيت غير مطبقة عمليا في مجال تنقية المياه المستعملة. ويرجع ذلك لتكلفتها المرتفعة جدا رغم ان تطبيقها يعطي مياه ذات جودة عالية مثل التبادل الايوني و الامتزاز على الكربون المنشط [123].

## 1- نزع الفسفور

نزع الفوسفور لا يتم الا بمعالجة خاصة سواء بيولوجية او فيزيوكيميائية. الاولى متطورة حديثا، تعتمد على تسلسل المراحل الهوائية واللاهوائية اثناء المعالجة البيولوجية لكن مردودها عموما غير جيد مقارنة بالمعالجة الفيزيوكيميائية [98].

يمكن ازالة الفسفور بواسطة الترسيب الفيزيوكيميائي بوجود املاح معدنية مثل كبريتات الامونيوم أو كلور الحديد الثلاثي و بمعالجة تجرى اما في نفس الوقت مع التفاعلات البيولوجية في حوض الحمأة المنشطة او في النهاية [124].

## 2- التطهير

يهدف التطهير لتقليل تركيز البكتيريا المسببة للأمراض و المتواجدة في النفايات السائلة قبل التخلص منها في البيئة المستقبلية وخلافا لمعايير التطهير لإنتاج مياه الشرب التي تشترط الغياب التام للفلورينات البرازية فان معايير التخلص من المياه المستعملة الحضرية وفقا لطبيعة البيئة المستقبلية. هناك نوعان من المعالجة: الطرق الموسعة مثل البحيرة و الانسياب-الترشيح (الترشيح من خلال عبور دعامة مرشحة). في حالة البحيرة تبقى فقط بكتيريا واحدة لكل 100 أو 10000 في المياه العادمة بينما تبقى في الثانية 100 او 1000. يتم التطهير كذلك بالكلور ، حمض البيراسيتيك ، الاوزون أو الترشيح على الاغشية فائقة الدقة أو الترشيح المجهري. تعتمد فعالية هذه العمليات على الجرعات المستخدمة اما بالنسبة للترشيح الغشائي الفائق الدقة فإنها تسمح بالتطهير الكلي [124].



# الجزء العملي



# الفصل الرابع

## أجهزة و طرق

## 1. مقدمة

في هذا الجزء من العمل ، نقترح كخطوة أولى تحديد خصائص طين منطقة الوادي، قصد معرفة مكوناته المعدنية والتعرف على خصائصه الفيزيائية والكيميائية ، ثم نتعرض لتخفيض الملوثات العضوية من الماء المستعمل لمنطقة الدراسة مع دراسة العوامل المؤثرة : (الكتلة ، الـ pH، درجة الحرارة، سرعة الرج وزمن التلامس) على مردود إزالة الملوثات العضوية من الماء المستعمل وذلك قصد الحصول على الشروط الأفضل للتخفيض.

## 2. وصف منطقة الدراسة

### 1.2. الموقع الجغرافي

تقع ولاية الوادي بالصحراء الشمالية الشرقية بين خطي عرض (32° - 34°) شمال خط الاستواء ، و خطي طول (6° - 8°) شرقا تحتل مساحة تقدر بـ 44.585km<sup>2</sup> بتعداد سكاني يقدر بـ 652210 نسمة(إحصائيات 2006)، أي بكثافة سكانية تقدر بحوالي 15 نسمة/كم<sup>2</sup>. تتوزع على 12 دائرة إدارية و 30 بلدية مقسمة إلى إقليمين طبيعيين:

- إقليم وادي ريغ : يقع في أرض منبسطة و يضم دائرتي جامعة و المغير.
- إقليم وادي سوف : يقع وسط العرق الشرقي الكبير و يضم 10 دوائر [125].

يحده شمالا ولايات ( تبسه، خنشلة، بسكرة ) و من الجنوب ولاية ورقلة و من الغرب ولايات (بسكرة، الجلفة، ورقلة) و من الشرق الحدود التونسية.



الشكل 01.IV الموقع الجغرافي لولاية الوادي

## 2.2. الدراسة المناخية

يعتبر المناخ من العوامل الطبيعية المؤثرة في المنطقة، فمن المعروف أن المناخ هو العامل الأساسي في نمو النبات و كذلك الحال بالنسبة لبناء التربة و تطورها و ما يتبع ذلك من تأثير مباشر على حياة الإنسان فندرة التساقط في مكان ما تجعله يبحث عن المياه في جوف الأرض أو في المناطق المجاورة له و من الصعب تحديد دور المناخ لمفرده في التأثير على المنطقة لكون المؤثرات المناخية لا يمكن فصلها عن بقية العوامل الطبيعية الأخرى.

اعتمدنا في دراسة عناصر المناخ المميز للمنطقة على معطيات محطة الأرصاد الجوية بمنطقة قمار الواقعة على ارتفاع 62 متر على مستوى سطح البحر و على خط  $6.78^\circ$  طولاً و  $3.50^\circ$  عرضاً و تبعد حوالي 20 كم شمال مدينة سوف. متوسط النتائج المقاسة من : درجة حرارة ، رطوبة ، إشعاع شمسي ، وتبخر وسرعة الرياح خلال عشر سنوات من 1999 إلى 2008 m [126] والمبينة كما يلي :

### 1.2.2. الحرارة (Température)

تتميز منطقة الوادي بمعدل شهري حراري يقدر بـ  $22.59^\circ\text{C}$ ، أقل حرارة في شهري جانفي  $10.76^\circ\text{C}$ ، و أكثر ارتفاعاً تكون في شهري جويلية  $34.43^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2. التبخر ( évaporation )

التبخر يكون شديداً، خاصة عند هبوب الرياح الحارة، وهي من الدرجة  $2284.4$  مم/السنة، ولها قيمة عظمى تصل إلى  $334.4\text{mm}$  في شهر جويلية، وقيمة دنيا تصل إلى  $76.7\text{mm}$ .

### 3.2.2. الرطوبة النسبية ( Humidité relative )

الرطوبة النسبية الجوية ضعيفة، وهي من الدرجة % 30.9 في شهر جويلية ولها قيمة عظمى في شهر ديسمبر حيث تصل إلى % 67.7.

### 4.2.2. الترسيب (précipitation)

الترسبات نادرة جداً ومنتزدة (سنويا و شهريا) يسجل توزيعها جفافاً مطلقاً يبدأ من شهر ماي إلى أوت ، وبقية عظمى في شهر جانفي تصل إلى  $12.88\text{mm}$ .

### 5.2.2. الرياح (Vents)

تلعب الرياح دوراً هاماً نظراً لطبيعة المنطقة السطحية، فهي تشكل الكثبان الرملية و تنقلها من مكان إلى آخر و تؤثر الرياح كذلك حسب حرارتها و جفافها و سرعتها في عملية التبخر و النتج و قد تم تمييز ثلاثة أنواع منها: الضهراوي، الشهيبي والبحري، وتراوح سرعتها من  $40$  إلى  $50\text{km/h}$ .

### 6.2.2. الإشعاع الشمسي ( Insolation )

تقدر مدة إشعاع الشمس في المنطقة شهرياً بـ  $274.6\text{h/moins}$  وبقية عظمى  $344.9\text{h/moins}$  في جوان وقيمة دنيا  $204.5\text{h/moins}$  في ديسمبر.

## 3. المواد والطرق المستعملة

## 1.3. تحديد خواص طين ولاية الوادي

أخذت عينة الطين من منطقة سيدي راشد ببلدية سيدي عمران دائرة جامعة ولاية الوادي والموضحة في الشكل 02.IV .



الشكل 02.IV موقع أخذ العينة الطين

## 1.1.3. تحضير العينة [127]

من اجل استخراج المواد المعدنية من التربة الطينية المأخوذة تم استعمال طريقة الماصة (pipette method) وهي طريقة متفق عليها والتي اقرها المؤتمر الدولي للزراعة حيث تعتمد في اساسها النظري على قانون ستوكس (Stokes). الاساس العملي التي بنيت عليه هذه الطريقة هو تقدير التغير في تركيز المزيج عند عمق ثابت مع الزمن وذلك بتقدير الزمن اللازم t لسقوط حبيبة ما (S) على عمق L باستخدام قانون ستوكس.

$$t = L / (36000 \cdot r^2) \quad (IV.1)$$

حيث:

t الزمن اللازم لسقوط الحبيبة بوحدة (Sec) ، L: عمق سقوط الحبيبة من السطح (cm) و r : نصف قطر الحبيبة (cm).

تم حساب الزمن اللازم لسقوط آخر حبيبة سلت نصف قطرها  $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$  على عمق 10cm فوجد 7 ساعات و43 دقيقة وبالتالي فإنه بعد هذا الزمن كل الحبيبات قطرها اقل من  $2 \mu\text{m}$  تبقى عالقة في المحلول في العمق 10cm العلوي .

## أ. الاجهزة والمواد المستعملة

- جهاز الرج المغناطيسي طراز HANNA
- جهاز الطرد المركزي طراز
- جهاز الترشيح تحت الفراغ
- ميزان الكتروني حساس

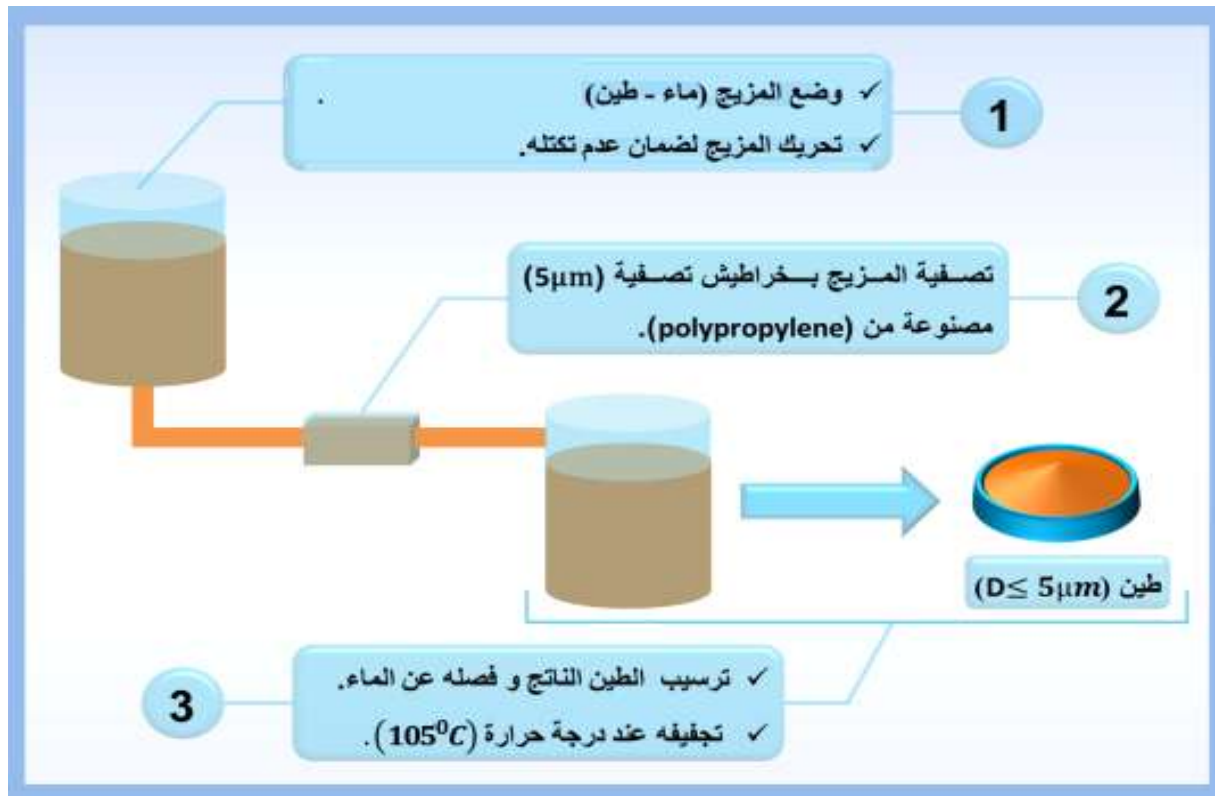


- فرن طراز
- كؤوس بيشر (250,500,1000)ml، مخبار مدرج 11، ماصات .
- خراطيش تصفية تجارية مصنعة من البولي بروبيلين شيفرة (A4260270P) قطر ثقبها  $5\mu\text{m}$ .
- غربال قطر ثقبه  $2\mu\text{m}$  طراز 3310.3 .
- ماء اكسجيني  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%) يحضر بتخفيف  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30V) 5 مرات.
- حمض كلور الماء  $1\text{mol/l}$ .
- محلول كالجون  $(\text{NaO}_3\text{P})_6$  بتركيز 5% ،يحضر بإذابة 5g من الملح في 100ml ماء مقطر.
- محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$

### ب. طريقة العمل

في تنقية الطين المدروس مررنا بمرحلتين اساسيتين هما :

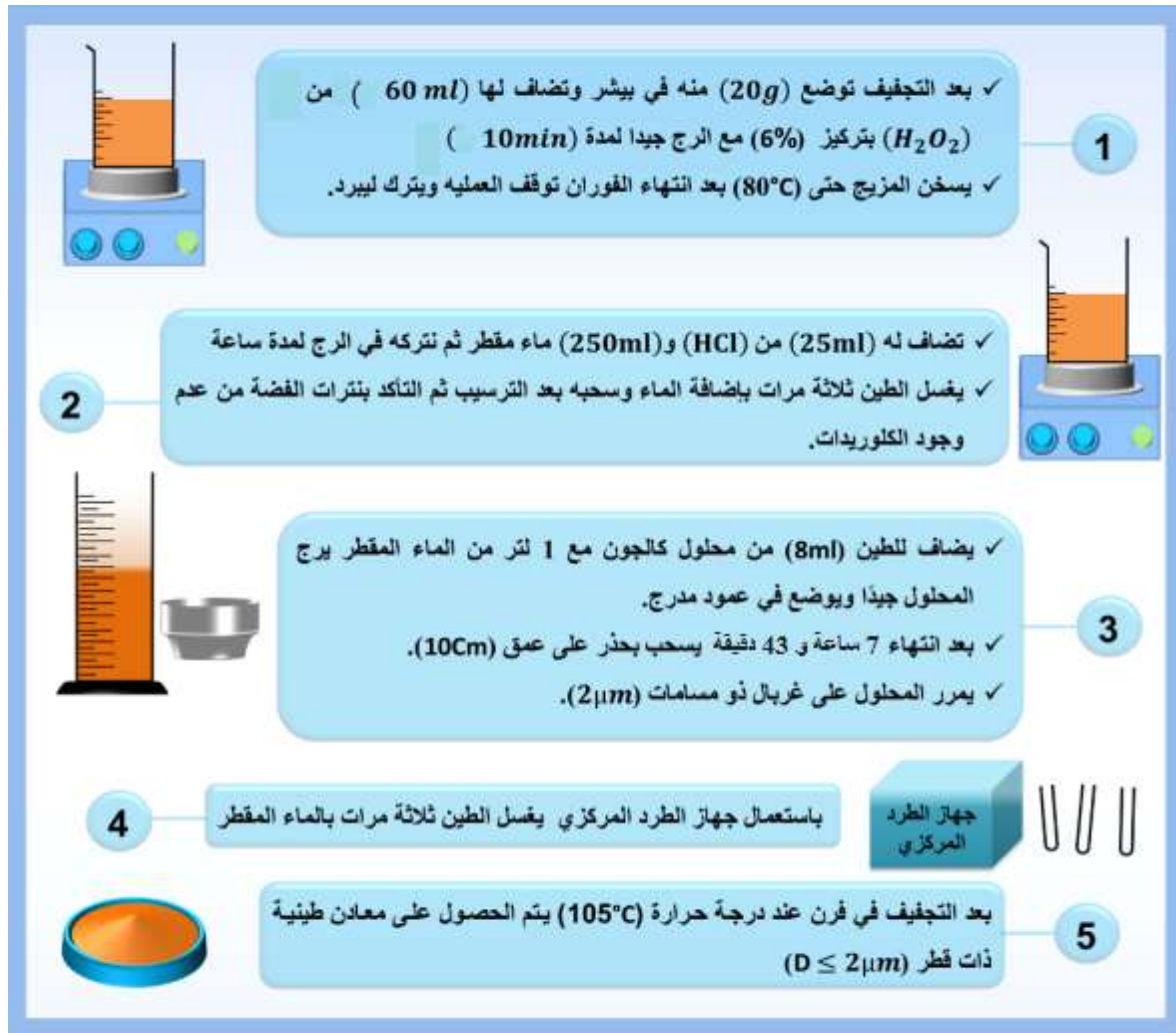
- اذنا 10g من الطين الخام في الماء ثم مُرر على التركيب ادناه يحتوي على خرطوشة قطر ثقبها  $5\mu\text{m}$  ثم يُترك الطين ليترك حتى يصبح المحلول شفاف ،عندها يُسحب الماء ، يُجفف الطين الراكذ في مجفف عند  $105^\circ\text{C}$ . انظر الشكل 03.IV



### الشكل 03.IV مرحلة التصفية الاولية

بعد الحصول على الطين الجاف يوضع 20g منه في بيشر ثم يُضاف له 60ml من  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%) مع الرج جيدا لمدة 10min وذلك من اجل التخلص من المواد العضوية. يُوضع البيشر على سخان مسطح عند درجة حرارة  $80^\circ\text{C}$  لمدة 5min مع الرج يلاحظ حدوث فوران وانطلاق غاز  $\text{CO}_2$  نتيجة لأكسدة المواد العضوية ويُستدل على الانتهاء بتوقف الفوران .

يُنترك البيشر حتى يبرد ثم يُضاف له 25ml من محلول حمض كلور الماء 1mol/l للتخلص من كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$  ، يُخفف المزيج بالماء المقطر حتى 250ml ، نقوم برجه لمدة تزيد عن ساعة. بعد الانتهاء من الرج تغسل التربة الطينية بالماء المقطر عدة مرات حتى تخلو تماما من ايونات الكلوريد ويستدل على ذلك من خلال اختبار الرشاحة بمحلول نترات الفضة . يوضع الناتج في بيشر ثم يضاف له 500ml من الماء المقطر و 8ml من محلول كالجون (هكساميتافوسفات الصوديوم) مادة مشتتة مع الرج لمدة 10min. يضاف الماء المقطر حتى الحجم 1لتر، يرج حتى التجانس التام وبعدها يسكب في مخبار مدرج سعته 1 لتر مع الحرص على تركه ثابتا دون تحريك ، عند الانتهاء يسحب المزيج الطافئ بواسطة ماصة عند عمق 10cm. يمرر المزيج على غربال قطر ثقوبه  $2\mu m$  باستعمال جهاز الطرد المركزي عند 4000tour/min يغسل الطين المتحصل عليه بالماء المقطر عدة مرات . ثم يجفف في فرن عند  $105^\circ C$ . كما هو مبين في الشكل 04.IV.



الشكل 04.IV المرحلة الثانية للتصفية

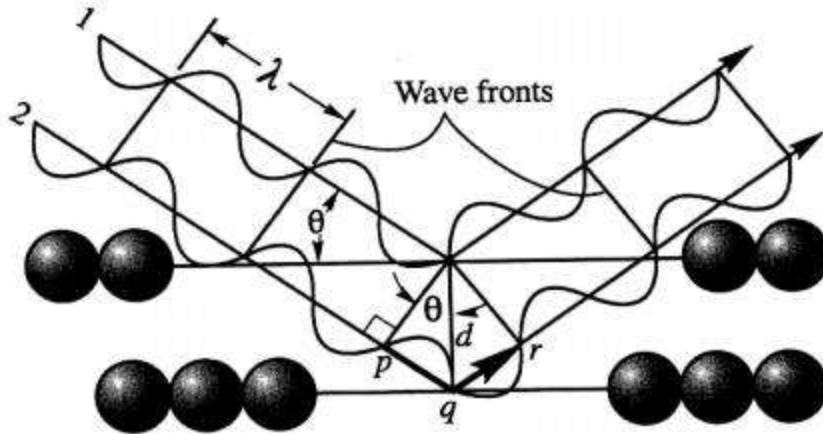
## 2.1.3. الطرق المطبقة

## أ. حيود الأشعة السينية (DRX)

حيود الأشعة السينية هي طريقة تستخدم عالمياً لتحديد طبيعة وهيكل المواد المتبلورة. في الواقع، هذه الطريقة تنطبق فقط على الأوساط البلورية (الصخور، البلورات، المعادن، أصباغ، الطين...) التي تملك خصائص الحالة البلورية، وهذا يعني ترتيب دوري، وفي مستويات ثلاثية الأبعاد لشبكة الذرات المكونة. وبالتالي، فإن الذرات تنتظم في شكل مستويات شبكية قليلة أو كثيرة التكاثف، التي يتم تحديدها بواسطة إحداثياتها (h, k, l) في معلم في الفضاء. يتضح من الشكل 05.IV أنه لا يمكن رصد الأشعة المنعرجة في الاتجاه الذي يشكل الزاوية  $2\theta$  مع اتجاه الأشعة الواردة إلا إذا حققت الزاوية  $\theta$  علاقة براغ (Bragg) الآتية:

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (IV.2)$$

حيث: n : رتبة الحيود،  $\lambda$  : طول موجة الشعاع الوارد المستعمل (A°)،  $\theta$  : زاوية الحيود (°).  
d : التباعد بين مستويين متتاليين من الشبكة البلورية لنفس العائلة المحدد اصطلاحاً بقرائن ميلر (h k l) (Å)

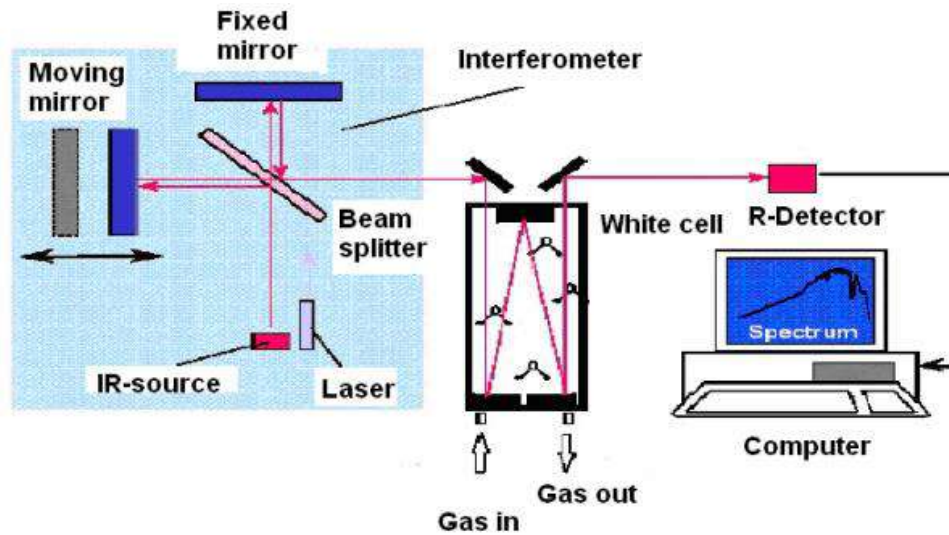


الشكل 05.IV حيود الأشعة السينية [128]

التحليل تحقق بواسطة جهاز التحليل المخبري (diffractomètre) بأشعة X للمسحوق علامة panalytical X-ray diffractometer باستخدام شعاع  $CuK\alpha 1$  بطول موجة  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  وسرعة دوران  $0.003^\circ/\text{sec}$ . الطيف تم تسجيله من أجل زوايا ( $2\theta$ ) محصورة ما بين  $[5.003^\circ - 120^\circ]$ .

## ب. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (IRTF)

يرسل مصدر اشعاع IRTF حزمة تحتوي على كل اطوال موجات الاشعة تحت الحمراء المتوسطة (400 – 4000 سم<sup>-1</sup>) الى صفيحة فاصلة فتقسمها الى حزمتين. الحزمة الاولى توجه الى مرآة ثابتة اما الحزمة الثانية فتوجه الى مرآة متحركة الشكل 06.IV.



الشكل 06.IV مخطط لمطياف IRTF [129]

توجه الحزمتان نحو العينة المدروسة باستخدام مرآيا ، ثم يقاس التغير الحاصل في شدة الإشارة بسبب حدوث إمتصاصات جزيئية (اهتزازية). يُتحسس الاشعاع بكاشف يعمل على تحويلها الى صيغة رقمية ثم تعالج بتحويل فورييه لتعطي في النهاية طيف امتصاص .

مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه تقنية ضرورية مثل حيود الاشعة السينية من اجل معرفة مكونات الطين . وبالإضافة إلى ذلك يمكن أن تعطي معلومات عن الروابط التي يمكن أن توجد داخل نسيج الطين ، جزيئات الماء الممتصة وتبين وجود OH البنيوي يصعب كشفه بدراسة حيود الاشعة X .

التحليل بواسطة IR تتحقق باستعمال مطياف من نوع (IR AFFINITY1) ، العينات المستعملة تكون على شكل اقراص تحتوي 2mg من الطين المجفف ممزوجة مع 198mg من KBr . يجب سحق ومجانسة المزيج جيدا ثم يضغط عند 80kPa ، القرص الصلب المتحصل عليه يكون تقريبا شفاف .

### ج. قياس مساحة السطح النوعي بطريقة BET

قياس عدد الجزيئات N<sub>2</sub> الممتزة اللازمة لتغطية سطح العينة بطبقة أحادية، يعطي المعلومات اللازمة لحساب مساحة السطح، والتي تم حسابها من قبل الجهاز. وزنت 0.2026g تقريبا من العينة ثم حملت في أنبوب زجاجي لل BET. تم تفريغ العينات من الغاز عند 100 درجة مئوية لمدة 12 ساعة. تم إجراء التحليل بجهاز Micromeritics ASAP 2020 V4.03 عند درجة حرارة النيتروجين السائل 77 كلفن. حيث تم حساب كل من المساحة السطحية لل BET و قطر /حجم المسام تلقائيا بواسطة الجهاز باستخدام ايزوترم N<sub>2</sub> و تم تسجيل النتائج في الكمبيوتر المرفق بالجهاز. حددت المساحة السطحية باستعمال معادلة BET (Brunauer-Emmett-Teller) وفق العلاقة التالية :

$$\frac{1}{Q[(\frac{p}{p_0}-1)]} = \frac{C-1}{Q_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{Q_m C} \quad (IV.3)$$

حيث:

$P_0, P$ : ضغط المادة الممتزة عند التوازن وعند التشبع على الترتيب عند درجة حرارة الامتزاز.

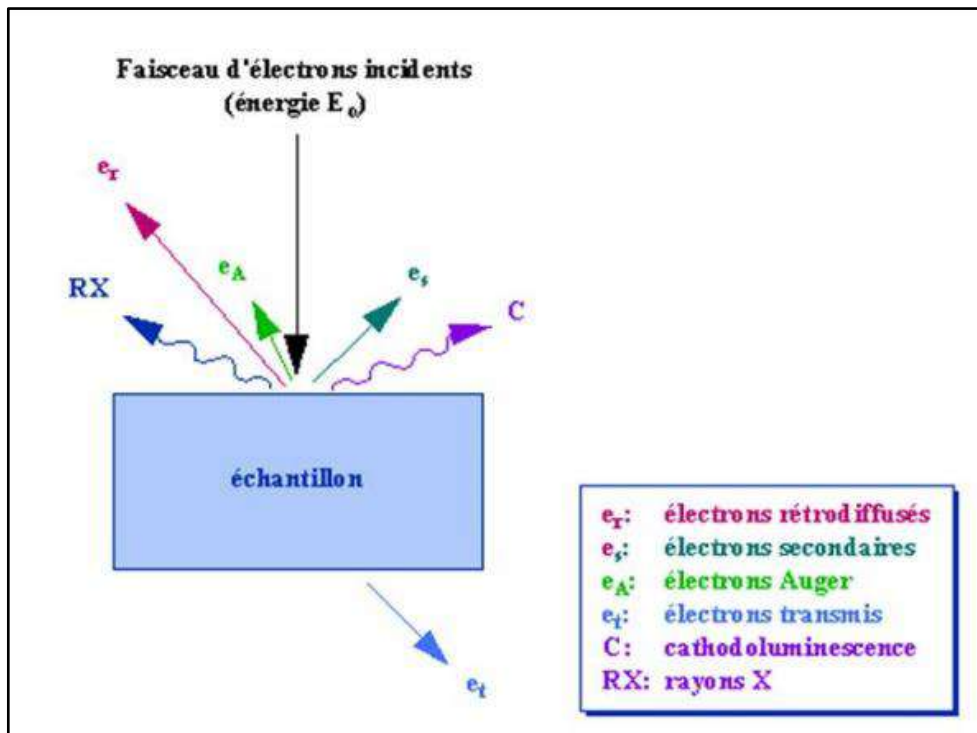
$Q$ : كمية الغاز الممتزة ( $m^3/g$ ).

$Q_m$ : كمية الغاز الممتزة لطبقة واحدة ( $m^3/g$ ) ،  $C$ : ثابت BET .

#### د. المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

مبدأ المسح يقوم باستكشاف سطح العينة في خطوط متتالية ونقل إشارة الكاشف إلى شاشة الكاثود التي يتم عندها مزامنة المسح بدقة مع الشعاع الوارد. المجهر الماسح الضوئي يستخدم شعاع دقيق جدا لمسح سطح العينة نقطة بنقطة.

تحت تأثير الحزم الإلكترونية المعجلة، الإلكترونات المرتدة والثانوية المنبعثة من العينة الشكل 07.IV، حيث يتم جمعها بشكل انتقائي بواسطة أجهزة الكشف التي تنقل إشارة إلى شاشة كاثودية التي تتم مزامنة المسح الضوئي مع مسح الكائن.



الشكل 07.IV تمثيل تخطيطي للتفاعل بين الحزمة الإلكترونية الواردة وسطح العينة [130]

لفحص العينة، حزمة الإلكترونات الدقيقة المنتشرة والمشكلة للحجم التفاعلي، يعتمد شكله أساساً على شدة التسارع والعدد الذري للعينة. في هذا الحجم، تستخدم الإلكترونات والإشعاعات الكهرومغناطيسية المنتجة لتشكيل الصور أو لإجراء التحاليل الفيزيو-كيميائية، لكي يتم الكشف عنها، يجب أن تكون الإشعاعات قادرة على الوصول إلى سطح جسيمات العينة. أقصى عمق للكشف، يعتمد على طاقة الإشعاع.

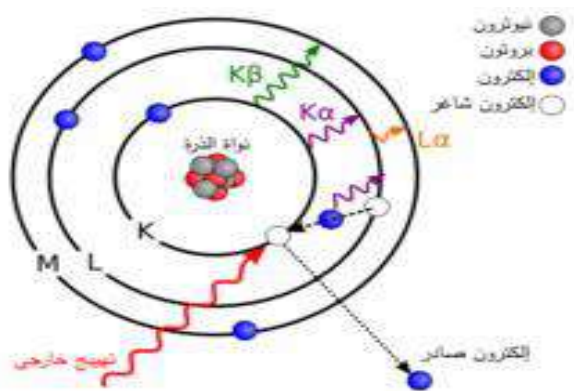
جودة الصور التي يتم الحصول عليها عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح يعتمد إلى حد كبير على نوعية العينة التي تقوم بتحليلها. من الناحية المثالية، يجب أن تكون نظيفة تماماً، إذا كان ذلك ممكناً

تكون مسطحة ويجب أن تنقل الكهرباء. وبالتالي، فإن كل هذه الشروط تتطلب عملاً مسبقاً للتقطيع والتلميع. ويجب أيضاً أن تكون العينات مغطاة بطبقة رقيقة من الكربون أو الذهب. الجهاز المستخدم من النوع JSM-6100 scanning microscope، يتم الحصول على الصور الممتلئة خلال عملنا انطلاقاً من عينات مغطاة سابقاً بالذهب أو الغرافيت.

#### هـ. التحليل بواسطة مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS أو EDX)

مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية هي تقنية تحليلية تستخدم من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات، وهي أحد أنواع مطيافية الأشعة السينية. يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الأشعة السينية، التي تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادة العينة، مميزة للعناصر الموافقة في العينة، بذلك يمكن معرفة التركيب [131].

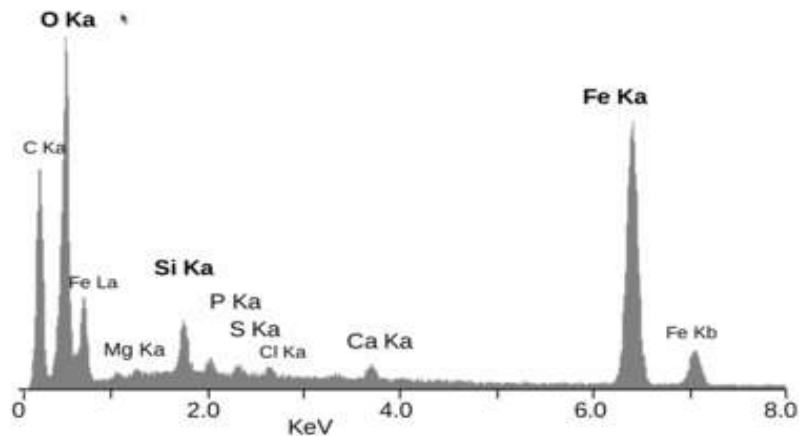
بتعبير آخر، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، فإن له مجموعة قمم مميزة في طيف الأشعة السينية [131]. للحصول على الأشعة السينية المميزة للمادة ينبغي تهيج الذرات في الأول. يحدث ذلك بقذف المادة بحزمة من الإلكترونات كما في المجهر الإلكتروني الماسح أو بحزمة من الأشعة السينية كما في تألق الأشعة السينية. نتيجة لذلك يصدر إلكترون من المدارات الذرية الداخلية، وتحدث عملية تهيج وحالة عدم استقرار نتيجة حدوث شغور إلكتروني، والتي تملأ من مدارات ذرية أعلى. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات الذرية الأعلى إلى الأخفض، فإنها تصدر بذلك أشعة سينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المدارات الذرية. هذا الفرق في الطاقة مميز لكل عنصر كيميائي. لكل عنصر هناك عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرية، وذلك حسب المدار الذري للإلكترون الذي سبب الشغور ولإلكترون الذي سدّ ذلك الشغور. هذه الانتقالات، والتي توصف بأنها انتقالات كمومية (من كيمياء الكم) يرمز لها  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  و  $L_{\alpha}$  .... وهكذا.



#### الشكل 08.IV نموذج ذري يوضح تكون الأشعة السينية المشتتة للطاقة

يقوم المكشاف بقياس طاقة فوتونات الأشعة السينية الناتجة. عندما يمتص المكشاف الفوتون ضمن المنطقة الحساسة، ينتج عن ذلك عدد متناسب من الإلكترونات، تحدث عملية تضخيم لها بحيث نحصل على معيار كمي يستخدم مؤشراً ليعطي قيمة تظهر كقيمة طاقة وذلك على محور الفواصل في الطيف الناتج. تتراوح

قيمة دقة الكشف بين 120-140 إلكترون فولت [132] ، تصنع مادة الكشف من عدة أنواع من شبه الموصلات، مثل السيليكون أو الجرمانيوم [132].



الشكل 09.IV طيف الأشعة السينية المشتتة للطاقة

لعينة من قشرة معدنية لأحد أنواع الجمبري [133]

#### و. سعة التبادل الكاتيوني (CEC)

سعة التبادل الكاتيوني تتعلق بكمية الشحنة الموجبة المحمولة بواسطة الكاتيونات القابلة للتثبيت ، بشكل عكوس ، على المواقع المشحونة سلبا لبعض مكونات التربة. ونميز المواقع المشحونة دوما ذات العدد القليل والمتغير مع شروط الوسط ( معادن طينية ) ومواقع ذات شحنة متغيرة ( مواد عضوية ) ذات كمية مرتبطة جدا بال pH. القدرة الواقية لهذه الاخيرة تسمح بالمحافظة على pH الوسط في حدود 7 ، الذي يعتبر احد الخصائص الاساسية لهذه الطريقة .

تحدد سعة التبادل الكاتيوني وفقا لطريقة متسون ( metson ) [134] حيث تتكون من 3 مراحل :

1. تشبع العينة اولا بأيونات الامونيوم بواسطة ترشحات متتالية بمحلول اسيتات الامونيوم كالتالي :
  - نضع في كأس 10g من الطين المنقى ثم نضيف له 40ml من محلول اسيتات الامونيوم (1M)
  - نرج المزيج ميكانيكيا لمدة 5min بعدها يغطى ويترك ليلة كاملة.
  - في الصباح يرج ميكانيكيا لمدة 15min.
  - يصفى بالترشيح تحت الفراغ باستعمال ورق ترشيح 0.45µm .
  - يغسل الطين 4 مرات وذلك باستعمال في كل مرة حجم 30ml من نفس محلول اسيتات الامونيوم (1M).
2. يغسل بحجم 40ml ايزوبروبانول مكرر 3 مرات .
3. يغسل بحجم 50ml من محلول KCl مكرر 4 مرات .

توضع الرشاحة في حوالة معيارية سعتها 250ml ثم يكمل الحجم بمحلول KCl (1M) حتى العلامة. نرج المحلول 20 مرة يدويا. نأخذ 60ml ونحدد التركيز المولي لايونات  $NH_4^+$  بالطريقة اللونية (colorimétrie).  
تحدد قيمة CEC بالعلاقة التالية :

$$CEC(mEq/100g) = \frac{C*V*100}{18*m} \quad (IV.4)$$

حيث :

V : حجم الرشاحة المحتوية على ايونات الامونيوم (0.25 l)

C : تركيز ايونات الامونيوم (mg/l)

m : كتلة عينة الطين (g)

### 2.3. معالجة الماء المستعمل

#### 1.2.3. محطة المعالجة

أُخذت العينات من الماء الداخل للمعالجة البيولوجية بأحواض التهوية في قارورات من البلاستيك مغلقة بإحكام قبل اجراء المعالجة بـ 2 ساعة من محطة 1 (STEP1) للديوان الوطني للتطهير المتواجدة بكونين والمبينة بالشكل 10.IV.



الشكل 10.IV صورة بواسطة غوغل توضح محطة المعالجة بطريقة الأحواض STEP1

### 2.2.3. طرق تحديد معايير التلوث العضوي

العديد من طرق التحليل المستخدمة في تحديد معايير تلوث المياه المستعملة في المناطق الحضرية والصناعية وغيرها من المصادر، من بينها قياس الكاتيونات والايونات والملوثات العضوية... الخ. في هذا الفصل سوف نركز في وصفنا على الطرق المحددة لمعايير التلوث العضوي والعوامل المؤثرة لمعرفة مدى نجاعة الطين في نزع الملوثات العضوية.



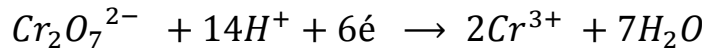
**أ. قياس الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO) [135]**

اجري التحليل بطريقة ST-DCO (طريقة أنبوب مغلق على سلم صغير).

**المبدأ**

تعتمد على أكسدة العينة بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم في وجود حامض الكبريتيك، كبريتات الفضة (محفز) وكبريتات الزئبق (II) (يعقد أيونات الكلوريد).  
ترتكز هذه الطريقة على :

- استخدام أنابيب مغلقة جاهزة للاستخدام، تحتوي على جميع الكواشف اللازمة، وكافية للتفاعل مع حجم دقيق من العينة.
- القياس الطيفي للمؤكسد المستهلك. يتم باستخدام خاصية امتصاص عند 600 نانومتر التي تمتلكها  $Cr^{3+}$  (المشكلة خلال أكسدة المادة العضوية في العينة، عن طريق ارجاع ثاني كرومات البوتاسيوم).

**الوسائل والمواد المستعملة**

جهاز سبكترومتر من نوع HACH DR 3900 ، جهاز مسخن ، ماصة 2مل ، بيشر ، حامل أنابيب ، كبسولات الكاشف التجاري لـ DCO.

**طريقة العمل**

- نفتح الأنبوب المحتوي على الكواشف. نرج بعناية مع 2.00 مل من العينة
- نغلق الأنبوب بحزم .
- نمسح الجدار الخارجي للأنبوب بعناية.
- نضع الأنبوب في غرفة التسخين ونتركه يغلي عند  $150^{\circ}C$  لمدة 2 ساعة .
- ننزع الأنبوب ونتركه يبرد ونمزج المحتوى بعناية .
- نجري قياس الامتصاصية في مطياف عند 600 نانومتر.

**ب. قياس الطلب البيوكيميائي للأكسجين (DBO<sub>5</sub>) [136]****الهدف**

الطلب البيوكيميائي للأكسجين (DBO<sub>5</sub>) هو تعبير عن كمية الأكسجين المستخدم لتدمير المواد العضوية المتحللة بواسطة العمليات البيوكيميائية بعد 5 ايام . يستخدم المعيار لتقييم تركيز الملوثات العضوية قبل وبعد المعالجة، أي لقياس مردود التخفيض.

يجرى قياس DBO<sub>5</sub> باستخدام طريقة قياس الضغط ، والتي تعتمد اساسا على مبدأ قياس التنفس لوربورغ (WARBURG)، اثناء تنفس الكتلة الحيوية حيث تقاس مباشرة بواسطة جهاز. يتم وضع حجم العينة في قارورة عاتمة للضوء ذات سدادة ملفوف.

## المبدأ

يتم سكب كمية من الماء في قارورة التحضين ، مغلقة بسداد مزودة بجهاز استشعار الضغط (oxytop). حجم المختار يعتمد على مجال محدد للقياسات. يتم وضع جهاز القياس، نوع إس 602، في حاضنة عند 20°C. يتابع استهلاك الأوكسجين ، كل يوم لمدة 5 أيام من اجل  $DBO_5$  ، مما يؤدي إلى الانخفاض في ضغط الهواء، وأخيراً، يتم تصحيح القياس بواسطة عامل تصحيح يعتمد على كمية العينة المأخوذة وعلى مدى القياس المطلوب.

تتسبب أكسدة المواد العضوية في تكوين ثاني أكسيد الكربون الذي يتفاعل مع NaOH. وهذا ما يؤدي إلى تخفيض الضغط في القارورة. إضافة 1-الليل 2-ثيويوريا ( $C_4H_8N_2S$ ) يمنع النترجة لأن أكسدة مشتقات الأمونيا والنترت إلى النترات يمتص أيضا الأوكسجين. هذا الأمين يعمل كمثبط.

## طريقة العمل

- نقيس الكمية المطلوبة (انظر الجدول أدناه) بواسطة مخبار مدرج ثم نسكبه في قارورة نظيفة.
- ندخل القضيب المغناطيسي في القارورة .
- نضيف قليلا من أليل ثيويوريا.
- نضع قرصين من هيدروكسيد البوتاسيوم في كل غطاء داخلي (أسود) بواسطة ملقط .
- نغلق السدادة دون احكام .
- يوضع على جهاز التحريك عند 20 °C .
- نتركها تتوازن لمدة 30 دقيقة مع غلق الغطاء بإحكام .
- نسجل القيم بعد 5 أيام (systeme Oxitop).

## تأثير كمية المادة المدرجة في التحليل

يتعلق تحليل الطلب البيوكيميائي للأوكسجين بشحنة المواد العضوية. قياس  $DBO_5$  يمكن تقديره بحوالي 80٪ من DCO. يتم حساب القيمة الفعلية على النحو التالي :

$$\text{المعامل} = DBO_5 (mgO_2/l) = x \text{ القيمة المقاسة} \quad (IV.5)$$

الجدول 1.IV معامل تحويل  $DBO_5$  مقابل حجم العينة المأخوذة

الكمية (ml)	مدى القياس	المعامل
432	40 – 0	1
365	80 – 0	2
250	200 – 0	5
164	400 – 0	10
97	800 – 0	20
43.5	2000 – 0	50

100	22.7	4000 – 0
-----	------	----------

### ت. قياس المواد العالقة (MES) [137]

تشكل المواد الصلبة العالقة (MES) جميع الجسيمات المعدنية و / أو العضوية الموجودة في المياه الطبيعية أو الملوثة. وقد تكون هذه الجسيمات رملية، تربة، ورواسب متآكلة وحطام ناجم عن مياه المجاري أو مياه الأمطار الغنية بالـ MES، وعوالق الكائنات الحية (بما في ذلك الطحالب). وهي تتوافق مع تركيز العناصر غير المتحللة في العينة.

#### المبدأ

يتم قياس MES إما بترشيح النفايات قليلة الشحنة أو بواسطة الطرد المركزي لعينة الماء، ثم التجفيف حتى الحصول على بقايا جافة.

يجري تحديد MES عن طريق الترشيح على مرشحات نوعية مع مراعاة المنشأ المحلي للنفايات السائلة. في تحليلنا قمنا بقياس MES بواسطة الترشيح والتي تستند على مبدأ الوزن المزدوج: تم تصفية حجم من الماء على غشاء (وزن فارغ مسبقاً) ويتم وزن المخلفات على هذا الأخير. وتعطي نسبة الفرق الكتلي إلى حجم المياه المرشحة تركيز MES بالمليغرام/لتر.

#### الاجهزة والمواد المستعملة

- خلاط مغناطيسي
- معدات الترشيح تحت الفراغ
- اوراق ترشيح لوتمان من النوع GF/C
- مخبار مدرج
- فرن Etuve (عند 105°C)
- ماء مقطر
- ميزان الكتروني حساس
- مجفف لنزع الرطوبة Dessiccateur
- ماء مقطر

#### طريقة العمل

- نقوم بتبليل ورقة الترشيح بالماء المقطر ثم نضعها في فرن لبضع دقائق عند 105°C .
- نزن ورقة الترشيح على ميزان حساس وزنا مضاعفاً وندون وزنها  $m_0$  بوحدة (g) .
- نضع الورقة في قمع الترشيح تحت الفراغ .
- نسكب حجم (ml) معلوم من ماء العينة بعد رجها جيداً، ثم نشغل مضخة الترشيح .
- نضع الورقة بعد الترشيح في الفرن عند 105°C لمدة ساعتين دقيقة لازالة الماء .
- نخرج ورقة الترشيح ونتركها تبرد في مجفف لمنع الرطوبة لمدة 20 دقيقة .

- نزن الورقة ثانية، ندون وزنها  $m_1$  بوحدة (g).

### الحساب

يحسب تركيز المواد العالقة في العينة بالعلاقة التالية :

$$C(MES)(mg/l) = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 10^6}{V} \quad (IV.6)$$

### ث. قياس الاكسجين المنحل (O dissous) [138]

#### المبدأ

ارجاع الأكسجين في الكاثود المناسب، يولد تيار من الأكسجين يتناسب مع الضغط الجزئي في المحلول.

#### الاجهزة والمواد

جهاز القياس (oxymètre)، ماء مقطر

#### طريقة العمل

- نفتح جهاز القياس و نغسل القطب المضاعف بالماء المقطر
- نغمر القطب المضاعف في الماء المراد تحليله ، نتركه يستقر
- نقرأ النتيجة مباشرة على الجهاز بوحدة  $mg(O_2)/l$

### ج. قياس الـ pH [139]

#### طريقة ضبط الجهاز

- نوصل جهاز الـ pH متر بمنبع للتيار الكهربائي ، ثم نضغط على مفتاح التشغيل
- التأكد من أن القطب موصول بشكل صحيح
- نغسل القطب بالماء المقطر
- يعدل الجهاز باستخدام محلولين تجاريين موقيين معلومي قيمة الـ pH
- نغمس قطب الجهاز في المحلول ذو  $pH = 4$  ، ننتظر لحظات قليلة، ثم نثبت القراءة على قيمة pH المحلول الموقى
- نغسل القطب بالماء المقطر مع الحرص على تنشيفه بورقة ترشيح (لا نضغط جوانب القطب اثناء المسح).

- نغمس قطب الجهاز في محلول ذو  $pH = 7.01$ ، ثم نثبت القراءة على قيمة pH المحلول الموقى.
- بعد هذه العملية يمكننا القيام بقياس الـ pH.

#### طريقة العمل

- نضع 100ml من الماء المراد تحليله في كأس بيشر .
- نضع به قضيب مغناطيسي نرج المحلول بلطف .
- ندخل القطب المضاعف للجهاز في وضعية مناسبة مع الحذر من ارتطامه بالقضيب المغناطيسي .

- نقرأ قيمة الـ pH عند استقرارها على الجهاز.

### ح. قياس الناقلية [140]

الناقلية الكهربائية للماء تعكس قدرة هذا الأخير على تمرير التيار الكهربائي. نقل الشحنة يتم من خلال الأيونات الموجودة في الماء، فمن المنطقي أن ناقلية الماء تزداد بزيادة التمعدن . وبالتالي هناك علاقة بين ناقلية الماء وتمعده، الاهتمام بقياس الناقلية يعتبر مقياس فوري تقريبا، لتمعدن الماء.

#### المواد والأجهزة

مقياس الناقلية ، ماء العينة ، كأس بيشر ، مخبر مدرج ذو حجم 100ml ، خلاط مغناطيسي .

#### طريقة العمل

- نغسل خلية التوصيل بالماء المقطر ثم نقوم بتجفيفها بعناية
- نأخذ 100ml من ماء العينة ونضعها في كأس بيشر سعته 250ml
- نصل الخلية ثم نغمسها في المحلول
- نُشغل الجهاز مع تغيير الزر عند المعيار mS/cm
- نسجل نتيجة القراءة

#### غ. قياس درجة الحرارة

تمت قراءة درجة الحرارة بواسطة جهاز الـ pH متر .

### 3.2.3. طرق تحديد العوامل المؤثرة

بعد اخذ عينة الماء المستعمل الخام من وحدة المعالجة STEP1 ببلدية كوينين التابعة للديوان الوطني للتطهير في قارورة سعتها 4 لتر مغلقة بإحكام، اجريت التحاليل للماء الخام والماء بعد المعالجة وذلك قصد تحديد القيم المثلى للعوامل المؤثرة في ازالة الملوثات العضوية .

#### المواد والادوات المستعملة

- 5 كؤوس بيشر سعتها 1000ml
- 5 خلاط مغناطيسي مسخن من نوع VELP SCIENTIFICA
- ميزان حساس
- زجاجات ساعة
- مخبر مدرج 1000ml
- ماصات 20ml، 10ml، 5ml
- جهاز pH متر طراز EUTECH pH 510
- ماء مقطر، محلول حمض الكبريت 0.1mol/l ، محلول (0.1mol/l)NaOH
- ميقاتية

## أ. تأثير سرعة الرج

قمنا بدراسة تأثير سرعة الرج على مردود ازالة الملوثات العضوية وذلك قصد تحليل معايير التلوث في الماء قبل وبعد المعالجة.

طريقة العمل :

- وضعنا 600مل من الماء الخام في كل من الكؤوس الخمسة
- وضعناها فوق 5 خلاط مغناطيسي
- قسنا كل من الpH الوسط ودرجة حرارته (درجة حرارة الغرفة)
- بعد وزن 5كغ من الطين المحضر مقدار كل منها 5غ ثم وضعت في البيشرات
- شغلنا كل خلاط مغناطيسي عند سرعة معينة ومختلفة لمدة 1ساعة و 30 دقيقة
- وبعد انتهاء مدة الرج تركنا المزيج يركد لمدة 1ساعة
- بعدها حضرنا 5 قارورات من البلاستيك بها لصائق مدون عليها سرعة الرج وضعنا بها السائل العائم لكل كأس بيشر
- أجريت التحاليل المذكورة سابقا للماء الخام والعينات المعالجة

## ب. تأثير زمن التلامس

- قمنا بنفس الخطوات السابقة مع تثبيت سرعة الرج عند القيمة المثلى لكل العينات
- اجريت التحاليل المذكورة سابقا للماء الخام والعينات المعالجة

## ت. تأثير درجة الحموضة (pH)

نقوم بنفس الخطوات مع تثبيت كل من سرعة الرج وزمن التلامس عند القيمة المثلى والكتلة عند 0.5غ والحجم عند 600مل مع تغيير pH الوسط عند قيم مختلفة بواسطة محلولي NaOH و HCl.

## ث. تأثير الكتلة (m)

أجريت نفس الخطوات مع تثبيت كل من سرعة الرج ، زمن التلامس ، pH الوسط ( القيمة المثلى) ، والحجم عند 600مل مع تغيير الكتلة عند قيم مختلفة .

## ج. تأثير درجة الحرارة (T)

أجريت نفس الخطوات مع تثبيت كل من سرعة الرج ، زمن التلامس ، pH الوسط ، ،الحجم عند 600مل و الكتلة m (القيمة المثلى) مع تغيير درجة الحرارة .



# الفصل الخامس

## نتائج و مناقشة



## 1. مقدمة

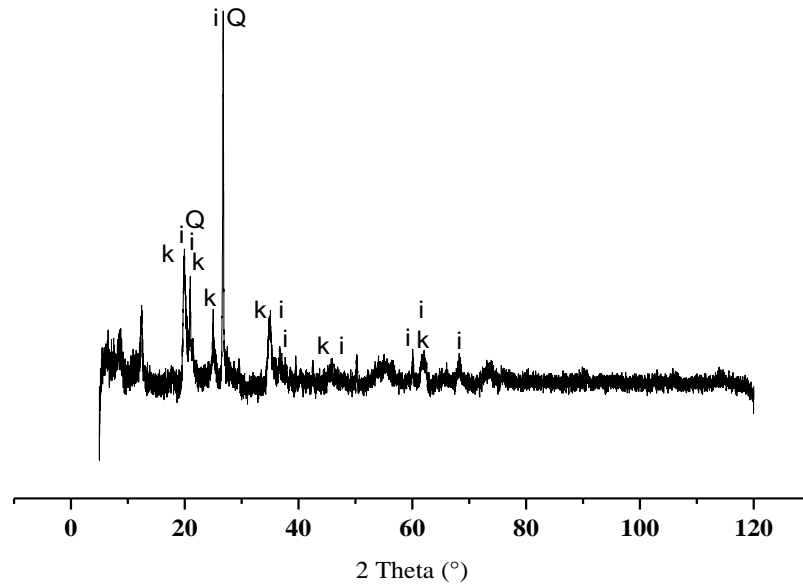
في هذا العمل حاولنا معالجة الطين قصد تحديد خصائصه الفيزيوكيميائية ، وذلك للحصول على معلومات تفيدنا في معالجة الماء المستعمل المدروس وذلك بدراسة العوامل المؤثرة لإزالة المركبات العضوية بطريقة الامتزاز على الطين قصد تحديد الشروط المثلى التي تحقق مردود إزالة أحسن .

## 2. نتائج تحليل المعادن الطينية

من الضروري تحديد ومعرفة خصائص المادة الأولية ، والطرائق الفيزيائية الكيميائية التي تم اختيارها لهذا الغرض هي: حيود الأشعة السينية (DRX)، وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (IRTF)، والخاصية النسيجية بواسطة امتصاص النيتروجين عند 77 كلفن والتحليلات العنصرية (EDS) ، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) وسعة التبادل الكاتيوني (CEC).

## 1.2. حيود الأشعة السينية (DRX)

سمح لنا جهاز حيود الأشعة السينية ، و هو من نوع panalytical X-ray diffractometer موجود في جامعة قسنطينة، بتسجيل مخطط الحيود على العينة المدروسة من طين ولاية الوادي. عولج هذا المخطط بواسطة برنامج الماتش (Match !2) [141] فأعطت معلومات عن التركيب البلوري الموجود في العينة المدروسة كما هو مبين بالجدول 01.V والشكل 01.V المسجلين على عينة الطين المدروسة.



الشكل 01.V مخطط حيود الأشعة السينية المسجل على عينة الطين المدروس

## الجدول 01.V نتائج حيود الاشعة السينية لعينة الطين المدروس

الطور	المرجع	الشدة	d-spacing(Å)	زاوية الحيود 2θ (°)
ايليت	[142]	271.69	4.4952	19.73
		383.58	4.4500	19.92
		168.27	4.2924	20.68
		430.52	3.3463	26.62
		403.27	3.3406	26.66
		185.91	2.5638	34.97
		181.03	2.5551	35.09
		101.15	2.4179	37.15
		74.56	1.9732	45.96
		64.76	1.5389	60.07
		98.99	1.4925	62.14
		73.99	1.3703	68.41
كاولينيت	[143]	361.32	4.4600	19.85
		206.28	4.3633	20.34
		147.87	3.5784	24.86
		185.91	2.5638	34.97
		181.03	2.5551	35.09
		98.99	1.4925	62.14
كوارتز	[144]	283.54	4.2469	20.9
		471.32	3.3301	26.69

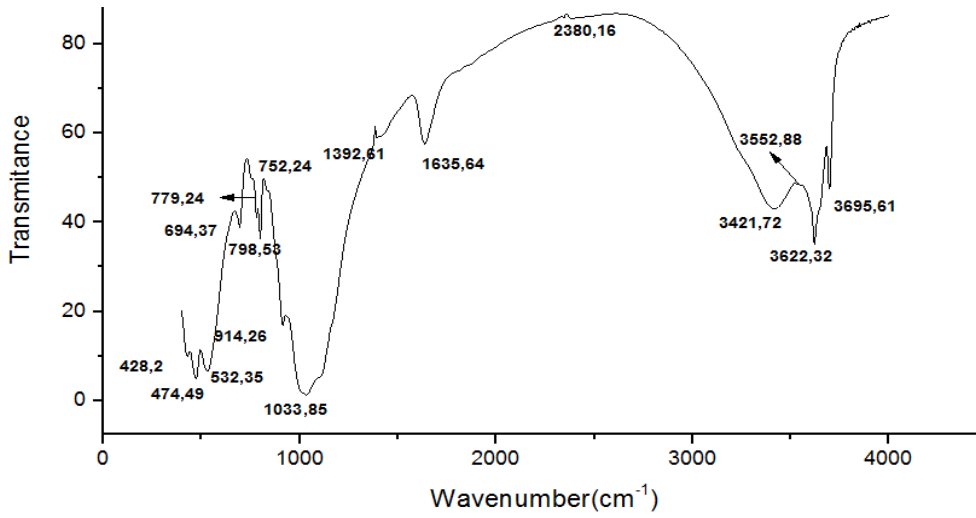
معالجة هذا المخطط باستخدام برنامج الماتش (MATCH!2) بينت ان الطين المدروس يتميز بطبيعة بلورية تعود لوجود الايليت بنسبة غالبية 62% والكاولينيت 27% والكوارتز 11% بنسب ضعيفة وهذه النتائج شبه كمية تحدد بأكثر دقة بطرق اخرى.

دلت على وجود الايليت قمم الحيود عند الزوايا 2θ: 19.73، 19.92، 20.68، 26.62، 26.66، 34.97، 35.09، 37.15، 45.96، 60.07، 62.14، 68.41<sup>0</sup>. أما القمم: 19.85، 20.34، 24.86، 34.97، 35.09 و 62.14<sup>0</sup> تشير إلى وجود الكاولينيت أما القمم: 20.9 و 26.69<sup>0</sup> تبين وجود الكوارتز .

## 2.2. التحليل بواسطة الاشعة تحت الحمراء نفوريه (IRTF)

يعطي طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء معلومات عن نوعية و كمية الروابط الكيميائية المتواجدة بالمادة ، و بمعرفة العناصر الكيميائية المكونة لهذه المادة يمكن التنبؤ ببنيتها الجزيئية ، خاصة اذا استعين بمراجع درست مواد مشابهة .

فيما يلي عرض لنتائج هذا القياس الطيفي على عينة الطين المدروسة ، تحصلنا عليها باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء ، مزود بتحويل فورييه من نوع IR Affinity -1 موجود بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي كما هو مبين بالشكل 02.V.



الشكل 02.V: طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لعينة الطين المدروس

تؤكد نتائج التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء صحة النتائج المتحصل عليها بتقنية حيود الأشعة السينية و ذلك من خلال اثباتها ان الطين المدروس يحتوي على كميات كبيرة من الايليت دل على ذلك اشربة الامتصاص: 3622.32، 1392.61، 1033.85، 714.26، 552.24، 474.49، 428.20 و 3695.61 سم<sup>-1</sup>. اما بالنسبة للكاولينيت فالأشربة الموافقة: 1033.85، 798.53، 532.35 و 1635.64 سم<sup>-1</sup> و كما يوجد بالعينة قليلا من الكوارتز و الممثلة في الأشربة: 532.35 و 779.24 سم<sup>-1</sup> ، وتجدر الإشارة إلى أن ذروة صغيرة، غير هامة تظهر في حوالي 2380.16 سم<sup>-1</sup> مما يدل على وجود عنصر الكربون للكربونات في العينة والمبينة بالجدول 02.IV.

الجدول 02.V تحليل نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة الطين

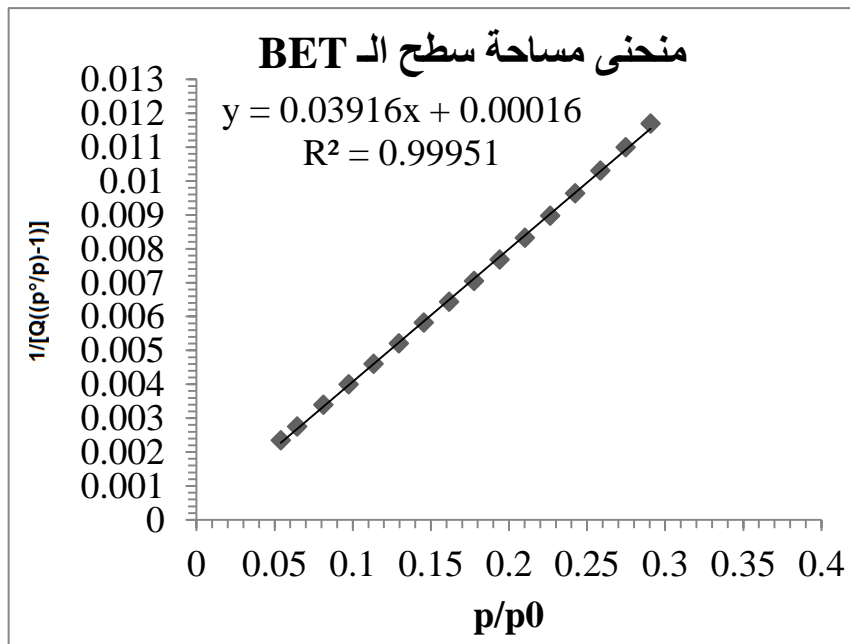
المركب	الرابطة الجزيئية	الشريط (سم <sup>-1</sup> )
ايليت	Si-O-Al تمديدي	428.20
ايليت	Si-O-Al تمديدي	474.49
كاولينيت/كوارتز	Si-O. Si-O-Al تمديدين	532.35
كاولينيت	Si-O تمديدي	694.37
ايليت	Si-O-Al اهتزازي	752.24
كوارتز	Si-O	779.24

798.53	OH تمديدي	[148]	كاولينيت
914.26	Al-O H انحنائي	[149]	ايليت
1033.85	(Si-O-Si, Si-O) تمديدي	[150]	كاولينيت/ايليت
1392.61	Al-O خارج المستوي	[147]	ايليت
1635.64	OH تمديدي	[149]	كاولينيت
2380.16	C=O	[151]	كربونات
3421.72	OH تمديدي	[152]	ماء
3552.88	OH تمديدي	[146]	OH داخلي
3622.32	OH تمديدي	[147]	ايليت
3695.61	OH تمديدي	[147]	ايليت

### 3.2. تحديد مساحة السطح النوعي ( $S_{BET}$ )

BET هو امتداد لمعالجة لانجمير للامتزاز متعدد الطبقات على سطح مستو ومتجانس، ومن المهم أن تكون أنظمة غاز- صلب مرتبطة بالتكثيف [153].

لتحديد  $S_{BET}$  نرسم المنحنى  $1/Q(p_0/p - 1)$  بدلالة  $P/P_0$  عند مجال لنسبة الضغط  $(P/P_0)$  من 0.05 الى 0.35 وذلك لتحديد الميل  $\alpha$  وقيمة  $\beta$  عند نقطة التقاطع مع محور الترتيب .



الشكل V. 03. منحنى مساحة سطح BET

$$\alpha=0.03916, \beta = 0.000159$$

من البيان نجد:

ومن علاقة BET:

$$\frac{1}{Q\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)-1\right]} = \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{Q_m C} \quad (\text{V.1})$$

$$S_{BER} = 4.356Q_m \quad \text{ولدينا:}$$

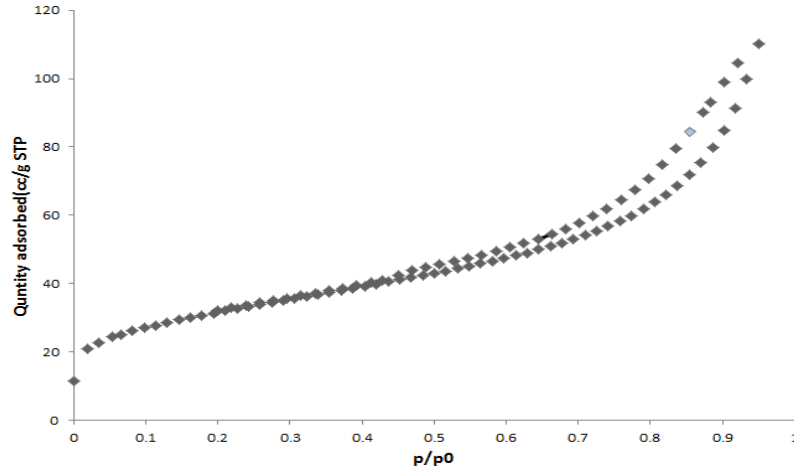
فإن:

$$Q_m = \frac{1}{\alpha+\beta} = \frac{1}{0.03916+0.000159} = 25.4330m^2/g$$

$$S_{BET} = 4.356Q_m = 110.786m^2/g$$

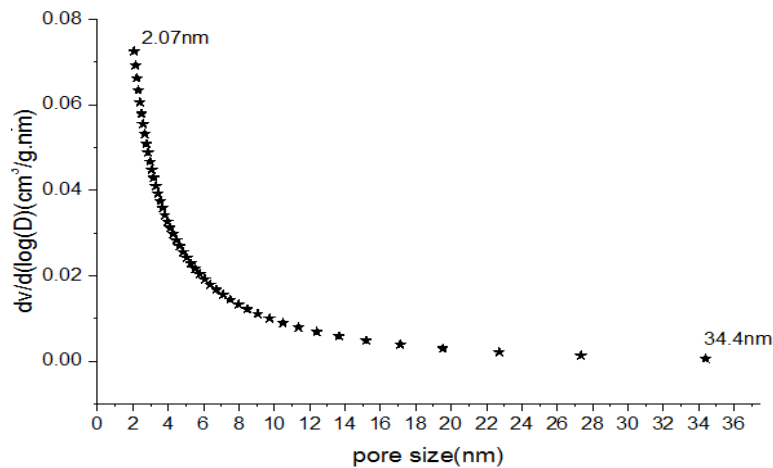
مساحة السطح النوعي لل BET هي  $110.786m^2/g$ .

النتيجة التي تم الحصول عليها من دراسة امتزاز - انتزاز  $N_2$  على الطين المدروس عند درجة حرارة النيتروجين السائل (77 K) تظهر ان الإيزوترم من النوع IV لاحظ الشكل 04.V.



الشكل 04.V إيزوترم امتزاز النيتروجين لطين الوادي

في حين دراسة توزيع قطر المسام للطين المدروس تبين أنه مادة ميكرو بور (micropore) لان اغلب الحبيبات تقع في ضمن مجال الميكروبور المذكور سابقا كما هو ممثل بالمنحنى بالشكل 05.V.



الشكل 05.V توزيع قطر المسام لطين الوادي.

تعطى الخصائص السطحية للمواد المدروسة في الجدول 03. V، قطر المسام هو  $76.712 \text{ \AA}$  واما حجم المسام فهو  $0.152186 \text{ cc/g}$  وهذه القيمة مأخوذة من الامتزاز التراكمي للـ (Barrett-Joyner-) BJH (Halenda) وأن متوسط قطر الجسيمات النانوية هو  $541.974 \text{ \AA}$ .

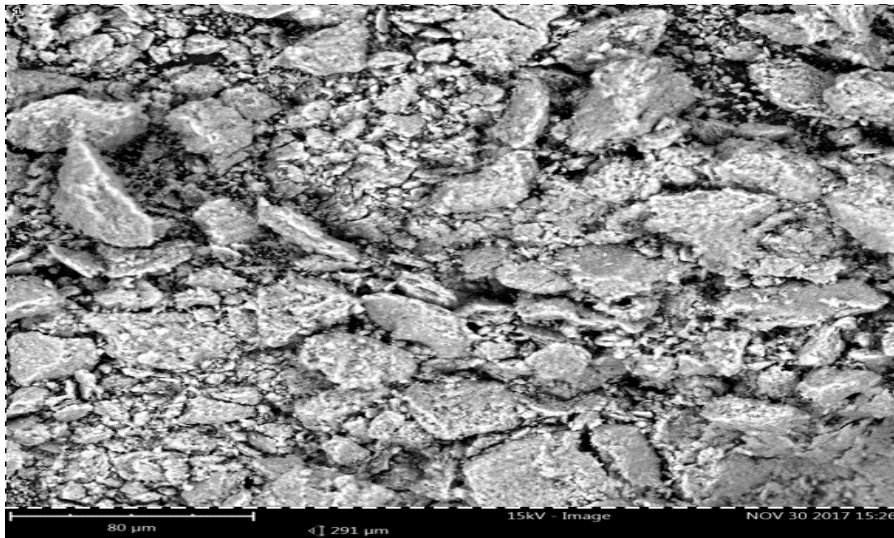
#### الجدول 03.V الخصائص السطحية للطين المدروس

الخصائص	مساحة السطح النوعي ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	حجم المسام ( $\text{cc/g}$ )	قطر المسام ( $\text{\AA}$ )
مساحة السطح للـ BET	110.7064		
مساحة السطح للانجمير	170.2894		
الامتزاز التراكمي للـ BJH	72.061	0.150018	83.273
الانتزاز التراكمي للـ BJH	79.3551	0.152186	76.712

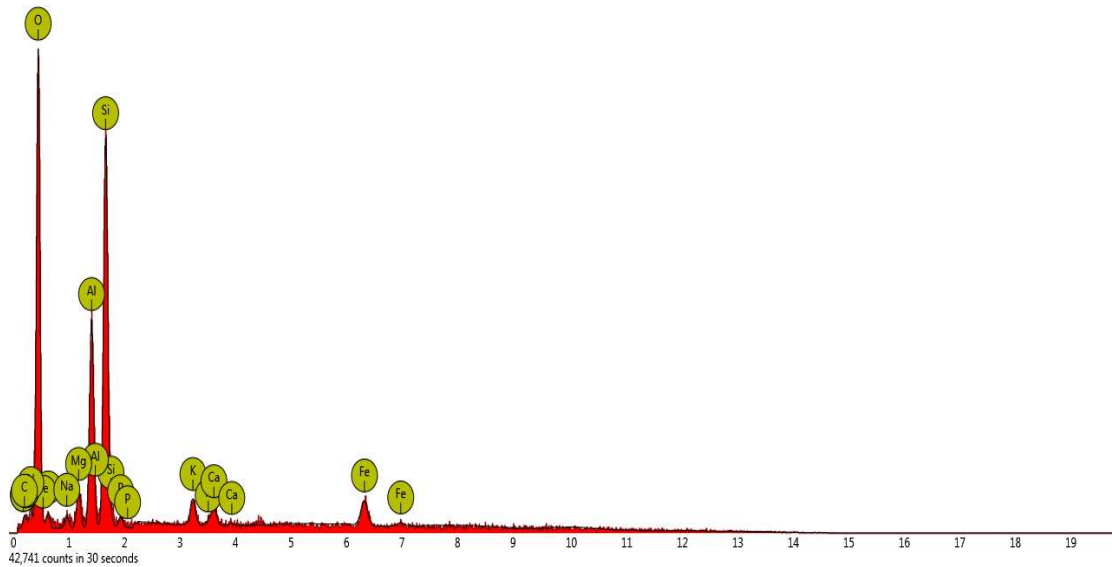
#### 4.2. التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB/EDS)

المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) هو تقنية تحليل يمكن استخدامها لتحديد حالة شكل و سطح المادة. حيث يوفر معلومات في شكل صور ضوئية ناتجة عن تفاعل حزمة الإلكترونات مع حجم مجهري للعينة المدروسة [154].

تظهر الصورة في الشكل 06.V مجموعات من أحجام وأبعاد مختلفة مع حواف خشنة وغير منتظمة. تتفاوت المجموعات في الحجم على مقياس أقل من 2 ميكرون.



الشكل 06.V صورة المجهر الإلكتروني الماسح للطين المحلي



الشكل 07.V. رسم طيف EDS للطين المدروس

الجدول 04.V يبين تحليل EDS للعناصر الكيميائية، التحليل يوضح النسب الحقيقية لمختلف العناصر الم موجودة في الطين. الجدول يوضح النسب 8,9 و 15,3 و 52,4 % لكل من O، Si و Al على الترتيب مع وجود كميات ضعيفة من Na و P. التحليل بواسطة EDS يظهر تشابه معقول جدا مع نتائج DRX.

الجدول 04.V نسب العناصر الكيميائية للينة بواسطة EDS

رمز العنصر	Si	O	Al	Fe	Mg	K	Ca	N	P	Na	C
النسبة المئوية الكتلية %	15.3	52.4	8.9	5.9	1.8	1.6	1.2	6.4	0.6	0.9	4.9
الخطأ	0.2	0.2	0.1	0.3	0.7	0.3	1.0	1.2	1.7	0.9	0.4

وتظهر الصورة أيضا جسيمات ذات أبعاد اقل من 1 ميكرومتر والغالبة في الصورة. تظهر صفائح الكاولينيت صغيرة الحجم الأقل من 2 ميكرون المرتبطة بجزيئات كبيرة. وعلاوة على ذلك، تحتوي العينة على بعض المركبات العضوية التي نكتشفها من خلال المناطق المظلمة التي تظهر في الشكل 06.V. قد يكون الكاولينيت ضعيف البلورية بسبب وجود الشوائب. وقد وجد العديد من المؤلفين أن عناصر الشائبة وأيضا الإيليت تقلل من بياض الكاولينيت [158-155].

### 5.2. تحديد سعة التبادل الكاتيوني (CEC)

تم قياس تركيز ايونات الامونيوم  $C=147 \text{ mg/l}$  وباستعمال معادلة CEC نجد :

$$\text{CEC}=20.416 \text{ mEq}/100\text{g}$$

لكون الطين المدروس يتكون في الغالب على معدن الإيليت ، تكون القيمة المقاسة داخل المجال المذكور سابقا من ( 40– 20 ) mmol/100g .

### 3. نتائج المعالجة

سوف نتطرق في هذا الجزء الى دراسة تحليل معايير التلوث العضوي بدلالة تغيير العوامل المؤثرة

(سرعة التحريك، زمن الاتصال، درجة الحموضة pH، كتلة الطين ، درجة الحرارة T).

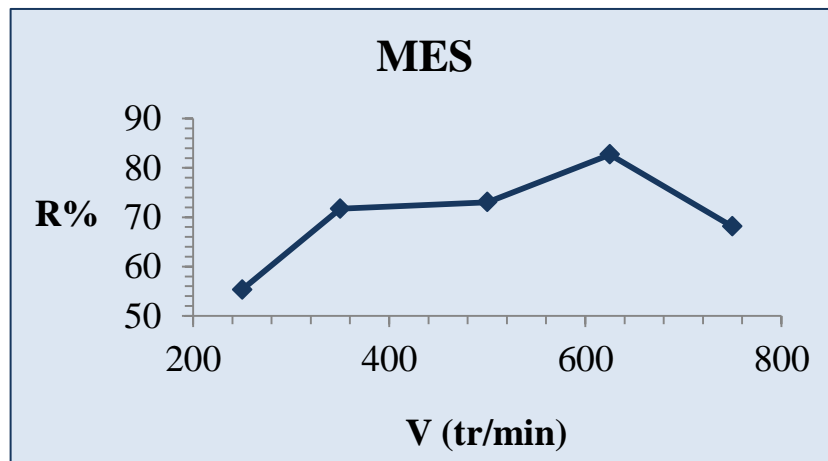
### 1.3. المواد العالقة (MES)

#### 1.1.3. تأثير سرعة التحريك

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء  $pH=6.90$  ودرجة حرارة المخبر  $T=21.6^{\circ}C$  مع تثبيت كل من كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5g$  وحجم عينة الماء المستعمل الخام  $600ml$  وزمن التلامس  $t=90min$  وزمن التركيز  $1h$  مع تغيير سرعة التحريك فكانت النتائج المدونة بالجدول 05.V.

الجدول 05.V تأثير سرعة التحريك على مردود ازالة المواد العالقة

الماء المعالج					الماء الخام	
750	625	500	350	250	-	سرعة التحريك tr/min
102	55.3	86.27	90.5	143	320	(mg/l) MES
68.13	82.72	73.04	71.72	55.31	-	مردود الازالة R%



الشكل 08.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض MES

من خلال النتائج نلاحظ أن معدل الامتزاز يعتمد على سرعة التحريك V. عند زيادة سرعة التحريك تزداد امكانية تلامس المواد العالقة مع سطح الطين وبالتالي يحدث ارتفاع في قدرة الامتزاز الى حد ما ، من ناحية أخرى، تعود ظاهرة نقص الامتزاز إلى الزيادة في سرعة التحريك التي تولد مقاومة تمنع تثبيت المواد على السطح الخارجي للجسيمات الطينية [159، 160].

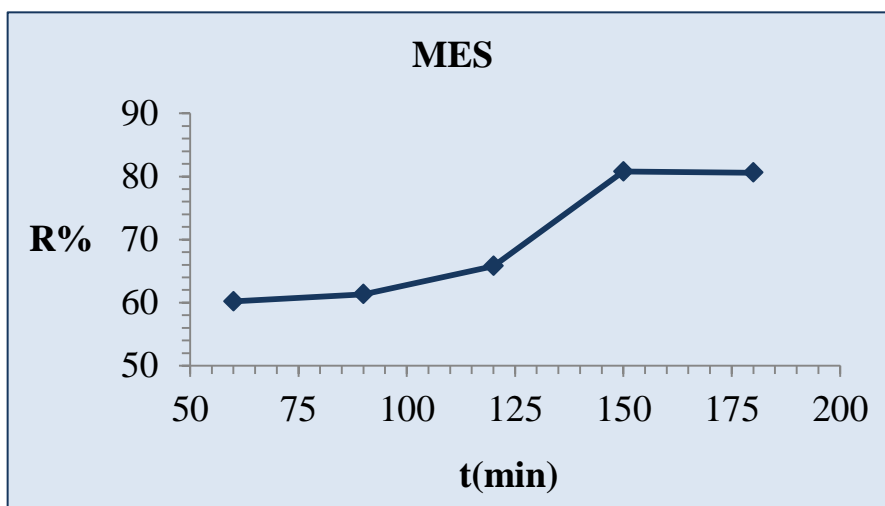
#### 2.1.3. تأثير زمن الاتصال

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء  $pH=6.90$  ودرجة حرارة المخبر  $T=22.7^{\circ}C$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5g$  وحجم العينة  $600ml$  وزمن التركيز  $1h$  وسرعة الرج  $625 tr/min$  ، مع تغيير زمن التلامس.



### الجدول 06.V تأثير زمن التلامس على مردود امتزاز المواد العالقة

الماء المعالج					الماء الخام	
180	150	120	90	60	0	زمن التلامس (min)
54.3	53.8	95.8	108.3	111.5	280	(mg/l) MES
80.61	80.79	65.79	61.32	60.18	0	مردود الازالة R%



الشكل 09.V تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض MES

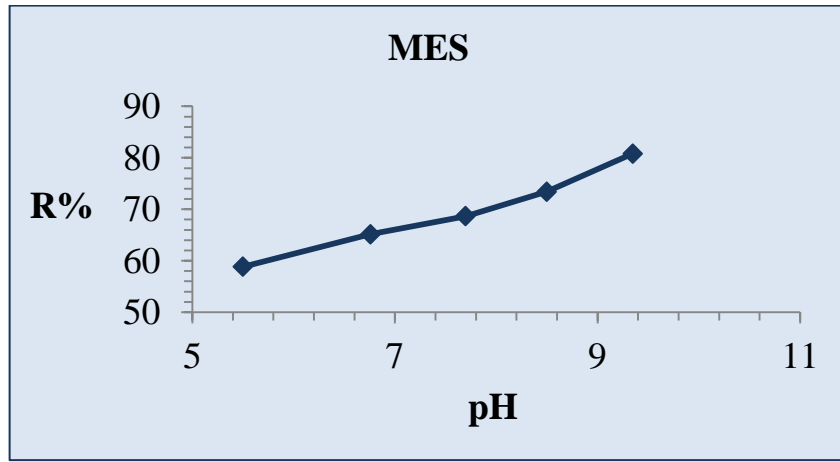
من خلال النتائج المبينة في الشكل 09.V نلاحظ أنه بمرور الزمن يزداد كمية المواد العالقة الممتزة ، يرجع ذلك إلى وفرة مواقع الامتزاز على سطح الطين. وبعدها يثبت المردود نتيجة تشبع الطين بالمواد العالقة وهذا ما يتوافق مع طين المونترومولينيت [161]. القيمة المفضلة للامتزاز تقدر بـ 150min تم استخدامها للتجربة اللاحقة.

### 3.1.3 تأثير الـ pH

أجريت التحاليل عند درجة حرارة المخبر  $T=20.6^{\circ}C$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5g$  وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير pH الوسط.

### الجدول 07.V تأثير الـ pH مردود ازالة المواد العالقة

الماء المعالج					الماء الخام	
9.35	8.50	7.70	6.76	5.50	8.10	pH
43.15	59.8	70.5	78.4	92.6	225	(mg/l) MES
80.82	73.42	68.67	65.16	58.84	-	مردود الازالة R%



الشكل 10.V تأثير الـ pH على مردود تخفيض MES

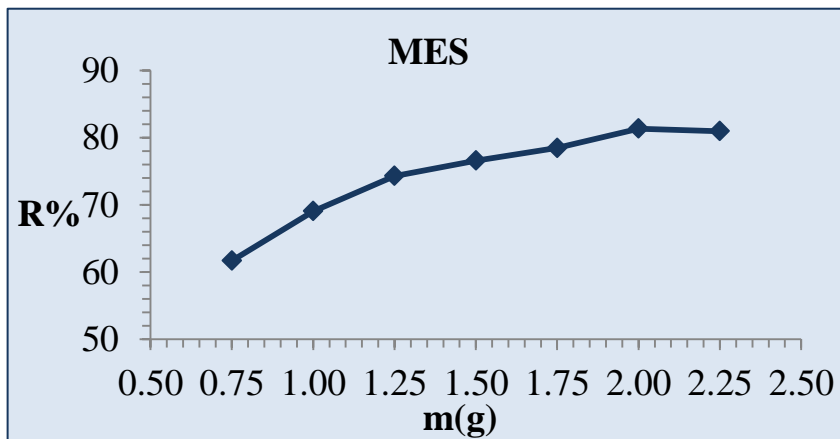
نلاحظ من خلال النتائج ان مردود الامتزاز متعلق بطبيعة الوسط ففي الوسط الحمضي ، إضافة  $H^+$  يؤدي إلى تحييد الشحنة السالبة على سطح الطين ، مما يقلل من مردود الامتزاز . ولكن في الوسط الاساسي زيادة  $OH^-$  تؤدي الى مزيد من الشحنات السالبة على السطح بشكل واضح، وهذا ما يرفع من كفاءة الامتزاز . القيمة المثلى المختارة  $pH = 8.5$  والتي تقع ضمن مجال  $pH$  المسموح به لأغراض السقي [111].

#### 4.1.3. تأثير الكتلة

أجريت التحاليل بـتثبيت كل من درجة حرارة المخبر  $T = 15.4^\circ C$  ، حجم العينة عند 600ml ، زمن التركيز 1h ، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h30min ،  $pH$  الوسط 8.50 مع تغيير كتلة الطين المضاف.

الجدول 08.V تأثير الكتلة على مردود تخفيض MES

الماء المعالج							الماء الخام	
2.25	2.00	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	-	الكتلة المضافة (g)
40	39.2	45.27	49.22	54	65	80.53	210	(mg/l) MES
80.95	81.33	78.44	76.56	74.29	69.05	61.65	-	مردود الازالة R%



الشكل 11.V تأثير الكتلة مردود تخفيض MES

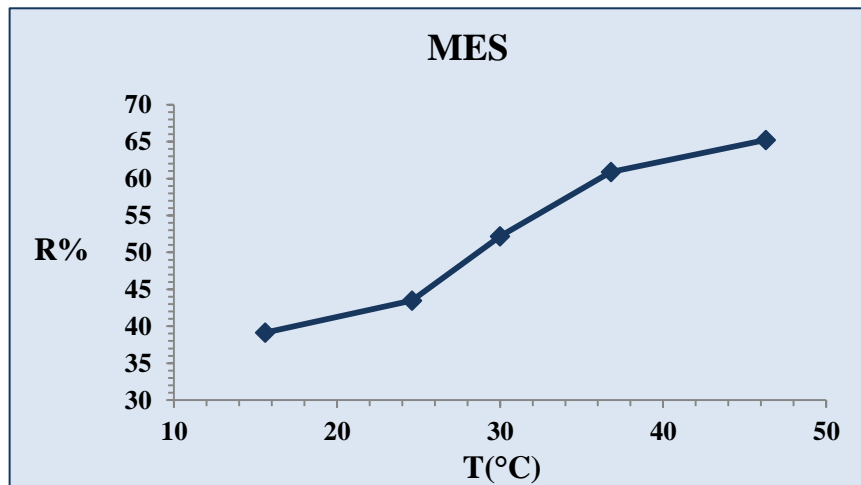
زيادة كتلة الطين ترفع من مساحة السطح وهذا ما يؤدي الى تزايد المواقع النشطة و الذي يؤدي بدوره الى زيادة امتزاز المواد العالقة ، وفي الأخير يصبح نقل المواد شبه معدوم بسبب حدوث التشبع وهذه النتائج تتوافق ومعدن البنتونيت [162]. الكتلة المفضلة للحصول على مردود ازالة هي 2g.

### 5.1.3. تأثير درجة الحرارة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من حجم العينة عند 600ml ، زمن التركيز 1h ، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h.30min ، pH الوسط 8.50 والكتلة عند 2g مع تغيير درجة حرارة المزيج .

الجدول 09.V تأثير درجة الحرارة على مردود امتزاز المواد العالقة

الماء المعالج					الماء الخام	
46.3	36.8	30	24.6	15.6	16.8	T(°C)
80	90	110	30	140	230	(mg/l) MES
65.22	60.87	52.17	43.48	39.13	-	مردود الازالة R%



الشكل 12.V تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض MES

من خلال النتائج نلاحظ زيادة مردود ازالة المواد العالقة بزيادة درجة الحرارة ويفسر ذلك بتفكك بعض المواد العالقة الى ايونات سالبة وموجبة وهذه الاخيرة تمتز على سطح الطين وازدادت قدرة امتزاز المركب مع زيادة في درجة الحرارة، وذلك بسبب زيادة عدد الجزيئات للحصول على طاقة كافية للتفاعل مع المواقع النشطة على السطح [163].

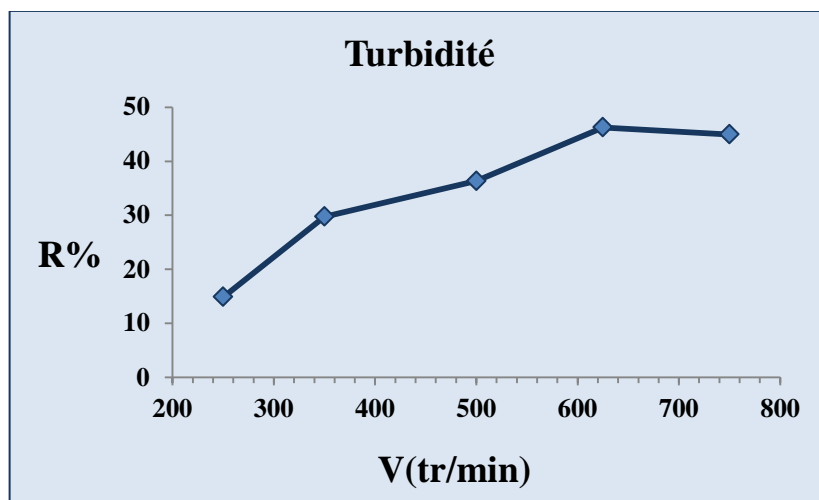
### 2.3. العكارة

#### 1.2.3. سرعة التحريك

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=21.6°C مع تثبيت كل من كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم عينة الماء المستعمل الخام 600ml وزمن التلامس t=1h.30min وزمن التركيز 1h مع تغيير سرعة التحريك فكانت النتائج المدونة بالجدول 10.V.

## الجدول 10.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض العكارة

الماء المعالج					الماء الخام	
750	625	500	350	250	-	سرعة التحريك tr/min
333	325	385	425	515	605	العكارة (NTU)
44.96	46.28	36.36	29.75	14.88	-	مردود الازالة R%



## الشكل 13.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض العكارة

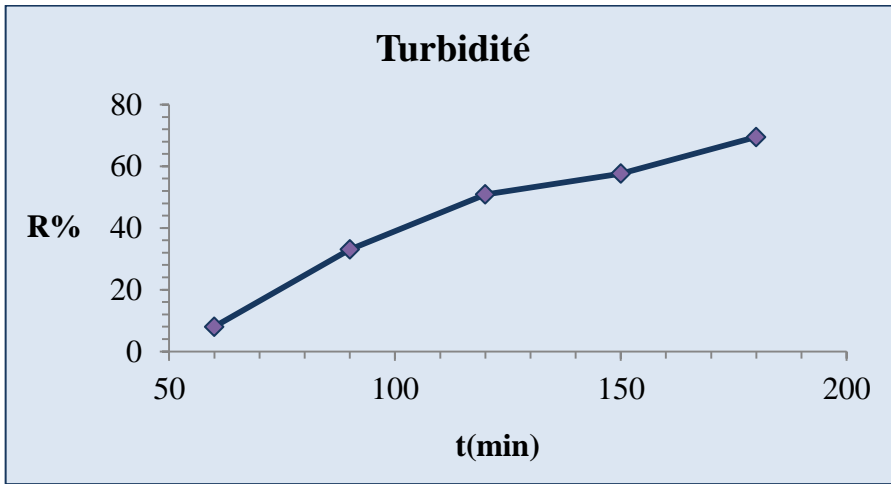
زيادة سرعة التحريك تؤدي الى الزيادة في امكانية التلامس بين المادة العكرة والطين وهذا ما يرفع من عملية الامتزاز. عند زيادة السرعة تجعل المادة غير قابلة للإرتباط على سطح الماز وبالتالي ينخفض الامتزاز [161]. القيمة المفضلة 625tr/min لتثبيتها في المعالجة اللاحقة.

## 2.2.3. زمن التلامس

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=22.7°C وتثبيت كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير زمن التلامس.

## الجدول 11.V تأثير زمن التلامس على مردود امتزاز مواد العكارة

الماء المعالج					الماء الخام	
180	150	120	90	60	-	زمن التلامس (min)
118	164	190	259	356	387	العكارة (NTU)
69.51	57.62	50.90	33.07	8.01	-	مردود الازالة R%



الشكل 14.V تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض العكارة

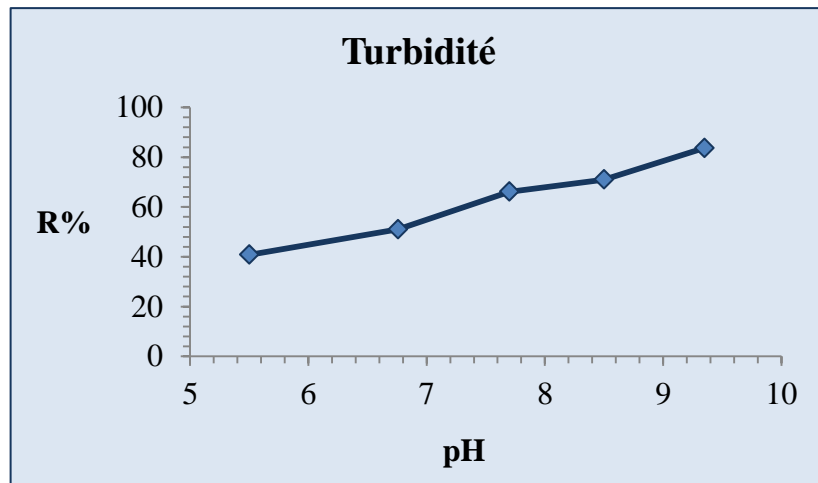
نلاحظ من خلال النتائج المدونة بالشكل 14.V انه يزداد مردود ازالة العكارة بزيادة زمن الاتصال لأن المواد المعكرة للماء ذات الشحنة الموجبة تمتز على سطح الطين الحامل للشحنة السالبة. [164]

### 3.2.3. تأثير pH

أجريت التحاليل عند درجة حرارة المخبر  $T=20.6^{\circ}C$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5g$  وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير pH الوسط.

الجدول 12.V تأثير pH مردود امتزاز العكارة

الماء المعالج					الماء الخام	
9.35	8.50	7.70	6.76	5.50	8.10	pH
40	71	83	120	145	245	العكارة (NTU)
83.67	71.02	66.12	51.02	40.82	-	مردود الازالة R%



الشكل 15.V تأثير الـ pH على مردود تخفيض العكارة

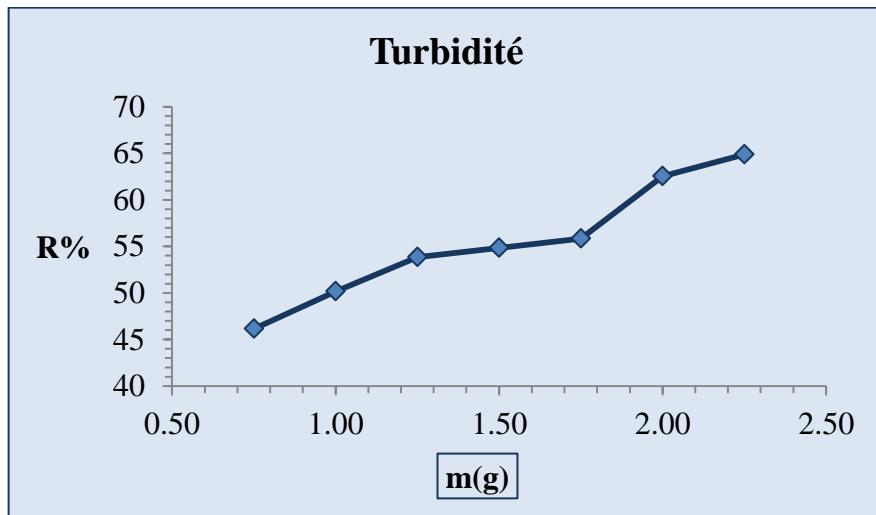
قد لوحظت كفاءة إزالة التعكر تزداد بزيادة ال pH في الشكل 15.V. الحد الأقصى 83.67% عند درجة الحموضة 9.35، لكن القيمة المفضلة لل pH والموافقة لصرف المياه للأغراض الزراعية تقدر بـ 8.5 والتي لها مردود ازالة 71.02% والتي قمنا بتثبيتها في دراسة العوامل الأخرى اللاحقة. [165]

#### 4.2.3. تأثير الكتلة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من درجة حرارة المخبر  $T = 15.4^{\circ}\text{C}$ ، حجم العينة عند 600ml، زمن التركيز 1h، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 مع تغيير كتلة الطين المضاف.

#### الجدول 13.V تأثير الكتلة على مردود تخفيض العكارة

الماء المعالج							الماء الخام	
2.25	2.00	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	-	الكتلة المضافة (g)
105	112	132	135	138	149	161	299	العكارة (NTU)
64.88	62.54	55.85	54.85	53.85	50.17	46.15	-	مردود الازالة R%



#### الشكل 16.V تأثير الكتلة على مردود تخفيض العكارة

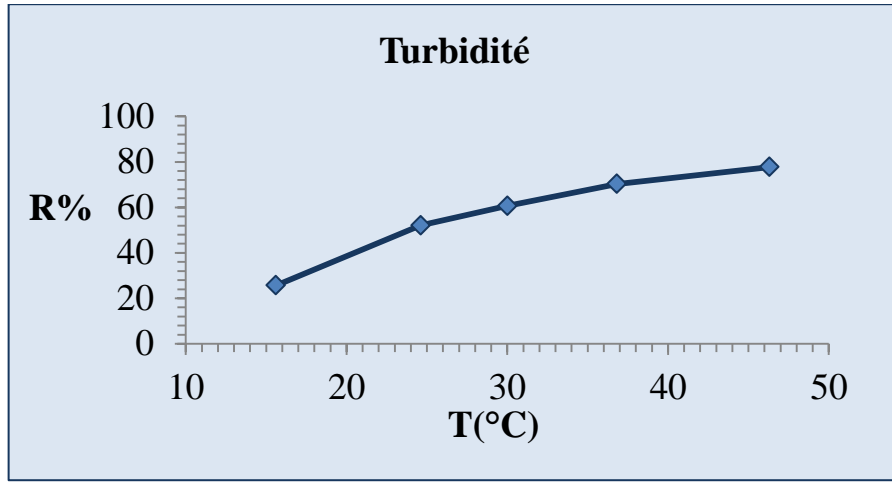
جرعة الماز هو عامل يؤثر على نجاح الامتزاز. يرتبط الامتزاز عموما بظواهر سطحية محددة وانتقائية. المساحة المحددة هي السطح الكلي المتاح للامتزاز. نلاحظ من الشكل 16.V تزايد امتزاز المواد المسببة للعكارة ناتج عن زيادة مساحة سطح الماز والمتولدة عن ارتفاع كتلة الطين المضاف [161]، حيث بلغت 64.82%.

#### 5.2.3. تأثير درجة الحرارة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من حجم العينة عند 600ml، زمن التركيز 1h، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 والكتلة عند 2g مع تغيير درجة حرارة المزيج.

## الجدول 14.V تأثير درجة الحرارة على مردود امتزاز العكارة

الماء المعالج					الماء الخام	
46.3	36.8	30	24.6	15.6	16.8	T(°C)
60	80	106	129	200	269	العكارة (NTU)
77.70	70.26	60.59	52.04	25.65	-	مردود الازالة %R



## الشكل 17.V تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض العكارة

ارتفاع درجة الحرارة يؤدي لزيادة تفكك المواد العكرة وبالتالي تزداد الايونات الموجبة فيرتفع بذلك مردود الامتزاز [166]. وقد تم اختيار درجة الحرارة المفضلة عند 30°C لكون المياه المعالجة يجب ان تصرف للأغراض الأخرى عند هذه الدرجة .

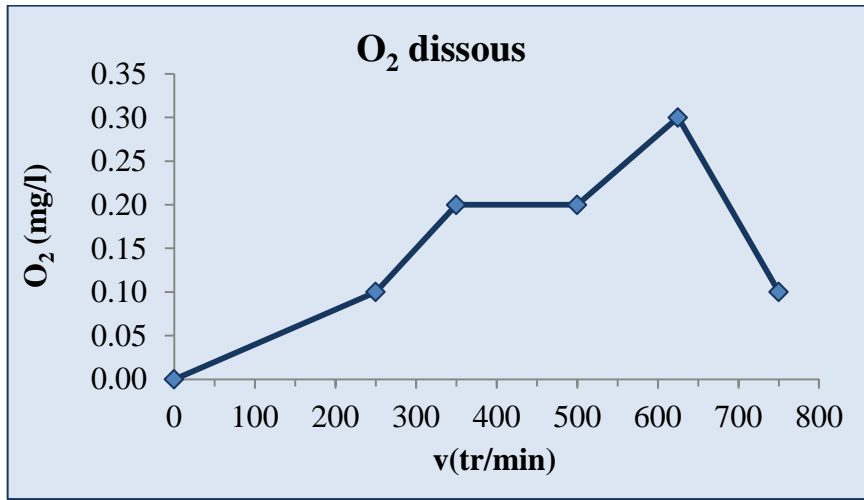
## 3.3. الاكسجين المنحل

## 1.3.3. تأثير سرعة التحريك

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=21.6°C مع تثبيت كل من كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم عينة الماء المستعمل الخام 600ml وزمن التلامس t=1h,30min وزمن التركيز 1h مع تغيير سرعة التحريك .

## الجدول 15.V تأثير سرعة التحريك على زيادة الاكسجين المنحل.

الماء المعالج					الماء الخام	
750	625	500	350	250	-	سرعة التحريك tr/min
0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0	الاكسجين المنحل (mg/l)



الشكل 18.V تأثير سرعة التحريك على كمية الاكسجين المنحل

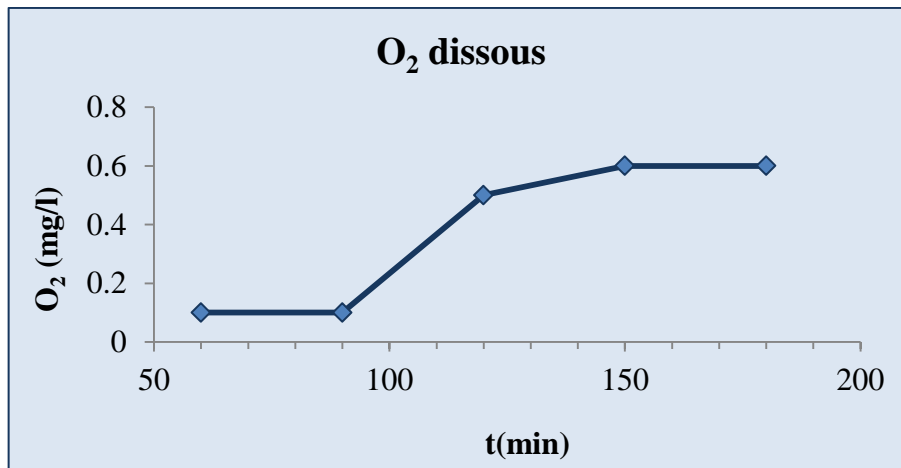
زيادة سرعة التحريك أدت الى امتزاز الملوثات على الطين والذي ينتج عنه نقصان المواد المنحلة في الماء المدروس وبذلك يزداد كمية الاكسجين المنحلة في الماء المعالج [167]. أما عند السرعة 750tr/min ينخفض الذوبان نتيجة انخفاض الامتزاز .

### 2.3.3. تأثير زمن الاتصال

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=22.7°C وتثبيت كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير زمن التلامس.

الجدول 16.V تأثير زمن الاتصال على زيادة الاكسجين المنحل .

الماء المعالج					الماء الخام	
180	150	120	90	60	-	زمن الاتصال tr/min
0.6	0.6	0.5	0.1	0.1	0.1	الاكسجين المنحل (mg/l)



الشكل 19.V تأثير زمن الاتصال على كمية الاكسجين المنحل

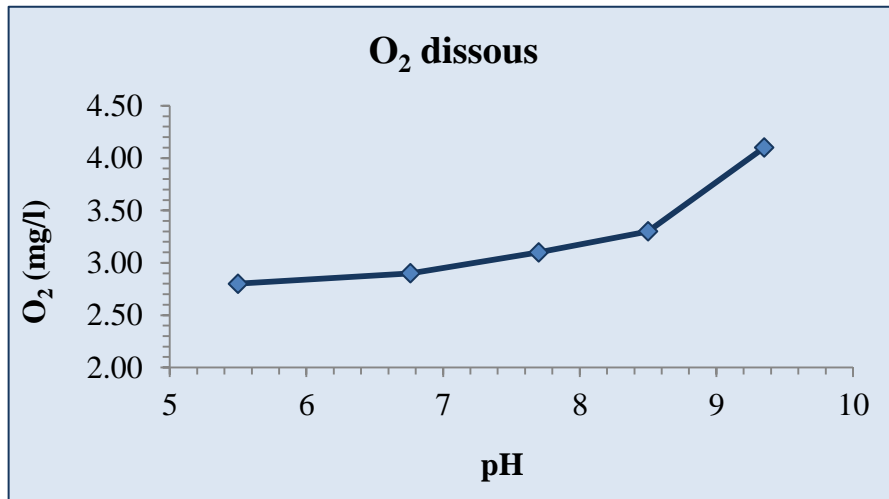


نلاحظ ثبات قيمة الاكسجين المنحل بزيادة الزمن ويرجع ذلك الى نقص كمية المادة الممتزة ثم يرتفع عند زيادة الزمن نظرا لزيادة مردود الامتزاز ثم يستقر نظرا لتشبع سطح الكتلة المازة [164].

### 3.3.3. تأثير الـ pH

أجريت التحاليل عند درجة حرارة المخبر  $T=20.6^{\circ}\text{C}$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5\text{g}$  وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير pH الوسط. الجدول 17.V تأثير الـ pH على كمية الاكسجين المنحل

الماء المعالج					الماء الخام	pH
9.35	8.50	7.70	6.76	5.50	8.10	
4.1	3.3	3.1	2.9	2.8	0.1	الاكسجين المنحل (mg/l)



الشكل 20.V تأثير الـ pH على كمية الاكسجين المنحل

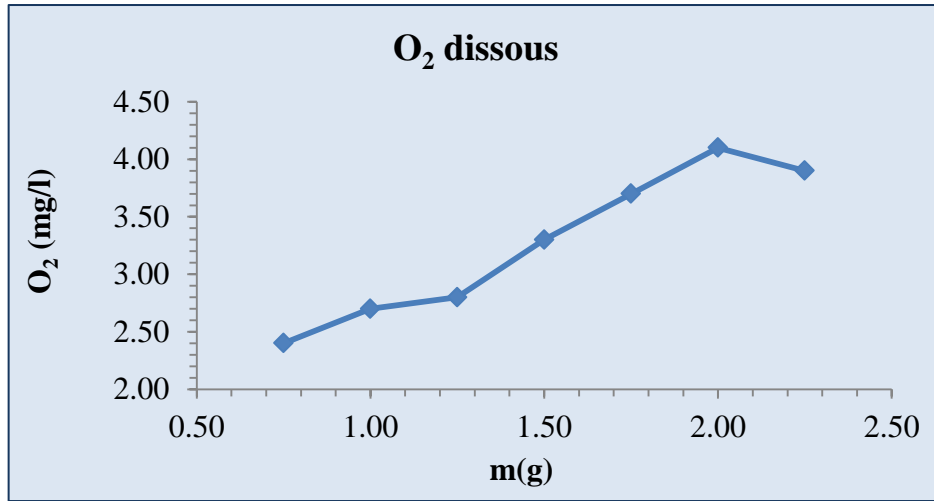
العديد من الدراسات تشير إلى أن الرقم الهيدروجيني هو عامل مهم في عملية الامتزاز [168]، والسيطرة ليس فقط شحنة سطح الماز، ولكن أيضا تعتمد على درجة تأين المادة الممتزة في المحلول، حيث تتفكك المجموعات الوظيفية والتي تؤدي الى زيادة الاكسجين المنحل في الماء المعالج .

### 4.3.3. تأثير الكتلة المضافة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من درجة حرارة المخبر  $T=15.4^{\circ}\text{C}$ ، حجم العينة عند 600ml، زمن التركيز 1h، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 مع تغيير كتلة الطين المضاف .

## الجدول 18.V تأثير الكتلة على كمية الاكسجين المنحل

الماء المعالج							الماء الخام	
2.25	2.00	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	-	الكتلة المضافة (g)m
3.9	4.1	3.7	3.3	2.8	2.7	2.4	0.1	الاكسجين المنحل (mg/l)



## الشكل 21.V تأثير الكتلة على كمية الاكسجين المنحل

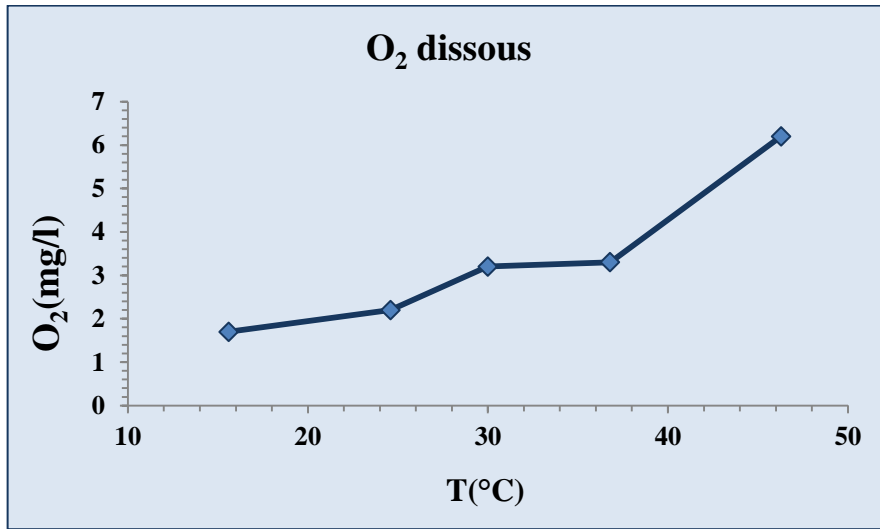
زيادة كتلة الماز ترفع من مساحة السطح النوعي ومنه تنخفض كمية الممتز في المحلول وهذا ما يرفع من ذوبان الاكسجين الجزئي في الماء بعد المعالجة. [167]

## 5.3.3. تأثير درجة الحرارة

أجريت التحاليل بنتيبت كل من حجم العينة عند 600ml، زمن التركيز 1h، سرعة الرج 625 tr/min، وزمن التلامس عند 2h,30min، pH الوسط 8.50 والكتلة عند 2g مع تغيير درجة حرارة المزيج.

## الجدول 19.V تأثير درجة الحرارة على كمية الاكسجين المنحل

الماء المعالج					الماء الخام	
46.3	36.8	30	24.6	15.6	16.8	T(°C)
6.2	3.3	3.2	2.2	1.7	0.7	الاكسجين المنحل (mg/l)



الشكل 22.V تأثير درجة الحرارة على كمية الاكسجين المنحل

يزداد الامتزاز تبعاً لزيادة درجة الحرارة وهذا ما يقود الى ارتفاع مقدار الاكسجين المنحل في الماء المعالج [168]. القيمة المثلى للذوبان عند 46.3°C لكن الماء يتم تصريفه لأغراض السقي يجب ان لا يتجاوز 30°C.

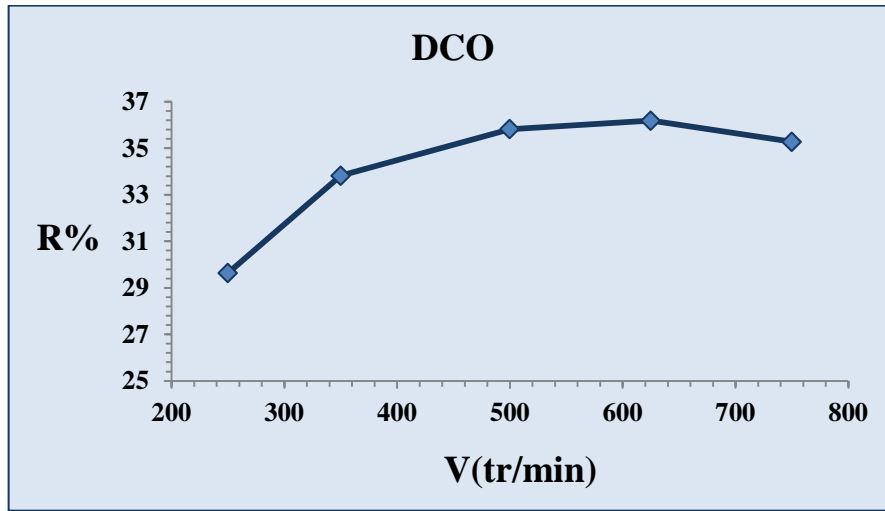
#### 4.3. الطلب الكيميائي للأكسجين

##### 1.4.3. تأثير سرعة التحريك

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=21.6°C مع تثبيت كل من كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم عينة الماء المستعمل الخام 600ml وزمن التلامس t=1h,30min وزمن التركيز 1h مع تغيير سرعة التحريك .

الجدول 20.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DCO

الماء المعالج					الماء الخام	
750	625	500	350	250	-	سرعة التحريك (tr/min)
356	351	353	364	387	550	(mg/l)DCO
35.27	36.18	35.82	33.82	29.64	-	مردود الازالة R%



الشكل 23.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DCO

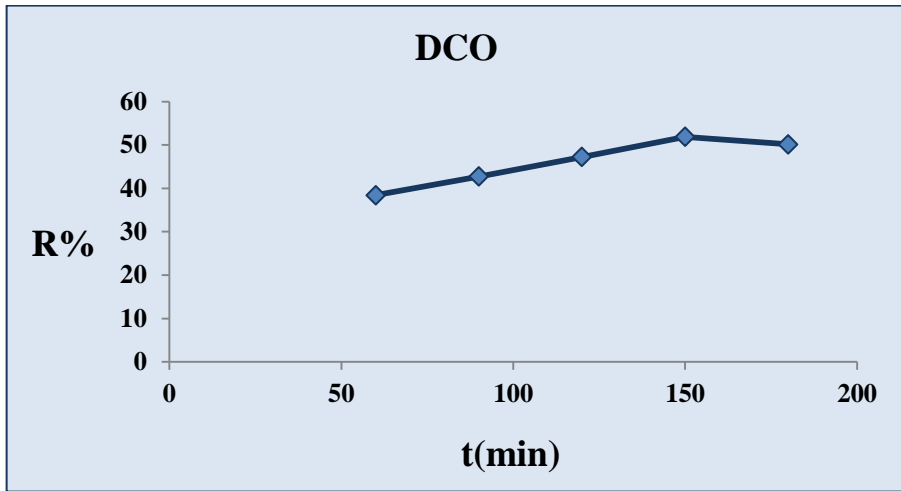
في نظم الامتزاز ، سرعة التحريك تلعب دورا هاما في التأثير على طبقة خارجية المحيطة والتوزيع الأكبر للمذاب في المحلول [169]. تأثير سرعة التحريك على امتزاز المركبات العضوية القابلة للأكسدة يمكن القيام بها عن طريق تغيير سرعة دوران ماز-ممتز في المحلول. عموما تزداد إزالة الملوثات العضوية مع زيادة سرعة الرج. زيادة سرعة الرج يقلل من مقاومة الطبقة المحيطة في نقل أكبر عدد من جزيئات المادة الممتزة إلى سطح الماز. من ناحية أخرى تعود ظاهرة نقص الامتزاز إلى الزيادة في سرعة التحريك التي تولد مقاومة تمنع تثبيت المواد على السطح الخارجي للجسيمات الطينية [160:159].

### 2.4.3. تأثير زمن التلامس

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء  $pH=6.90$  ودرجة حرارة المخبر  $T=22.7^{\circ}C$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5g$  وحجم العينة  $600ml$  وزمن التركيز  $1h$  وسرعة الرج  $625 tr/min$  ، مع تغيير زمن التلامس.

الجدول 21.V تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DCO

الماء المعالج					الماء الخام	
180	150	120	90	60	-	زمن التلامس (min)
288	287	305	331	356	578	(mg/l)DCO
50.17	51.90	47.23	42.73	38.41	-	مردود الازالة R%



الشكل 24.V تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DCO

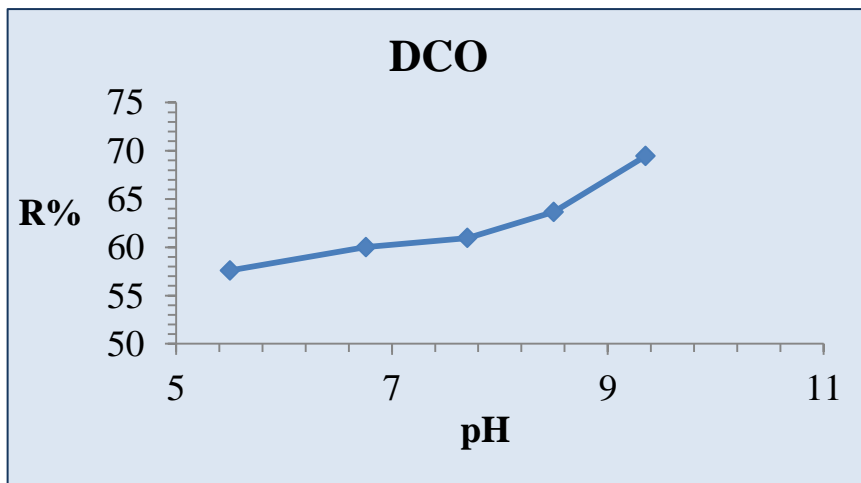
زمن الاتصال بين الماز و الممتز عامل رئيسي يؤثر على امتزاز أي ملوثات من البيئة. تمت دراسة تأثير زمن الاتصال على امتزاز الملوثات العضوية القابلة للأكسدة ، من خلال النتائج في الشكل 24.V. تبين ان مردود الامتزاز زاد بشكل ملحوظ خلال 150min بمردود DCO يقدر بـ 51.90 % [170].

### 3.4.3. تأثير الـ pH

أجريت التحاليل عند درجة حرارة المخبر  $T=20.6^{\circ}\text{C}$  وتثبيت كتلة الطين المضافة عند  $m=0.5\text{g}$  وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير pH الوسط.

الجدول 22.V تأثير الـ pH على DCO

الماء المعالج					الماء الخام	
9.35	8.50	7.70	6.76	5.50	8.10	pH
227	270	290	297	315	743	(mg/l)DCO
69.45	63.66	60.97	60.03	57.60	-	مردود الازالة R%



الشكل 25.V تأثير الـ pH على مردود تخفيض DCO

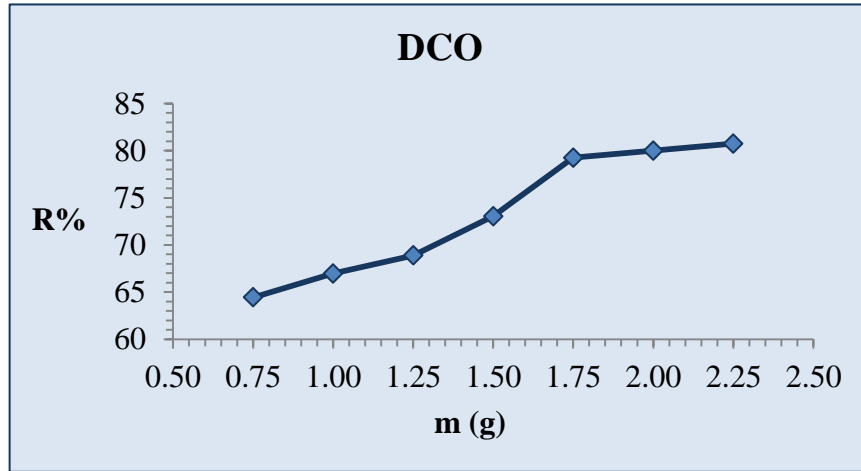
العديد من الدراسات تشير إلى أن الرقم الهيدروجيني هو عامل مهم في عملية الامتزاز ، والتفسير لا يعتمد فقط على شحنة سطح الماز، بل أيضا على درجة تأين الممتز الموجود في المحلول حيث تتفكك المجموعات الوظيفية الى ايونات سالبة واخرى موجبة تمتاز على المواقع النشطة المواقع النشطة. وأشارت النتائج في الشكل 25.V أن مردود تخفيض DCO يزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني من 2 إلى 9.5 [171].

#### 4.4.3. تأثير الكتلة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من درجة حرارة المخبر  $T=15.4^{\circ}\text{C}$  ، حجم العينة عند 600ml ، زمن التركيز 1h ، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h.30min ، pH الوسط 8.50 مع تغيير كتلة الطين المضاف .

الجدول 23.V تأثير الكتلة على مردود إزالة DCO

الماء المعالج							الماء الخام	
2.25	2.00	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	-	لكتلة المضافة (g)m
130	135	140	182	210	223	240	675	(mg/l)DCO
80.74	80.00	79.26	73.04	68.89	66.96	64.44	-	مردود الازالة R%



الشكل 26.V تأثير الكتلة على مردود تخفيض DCO

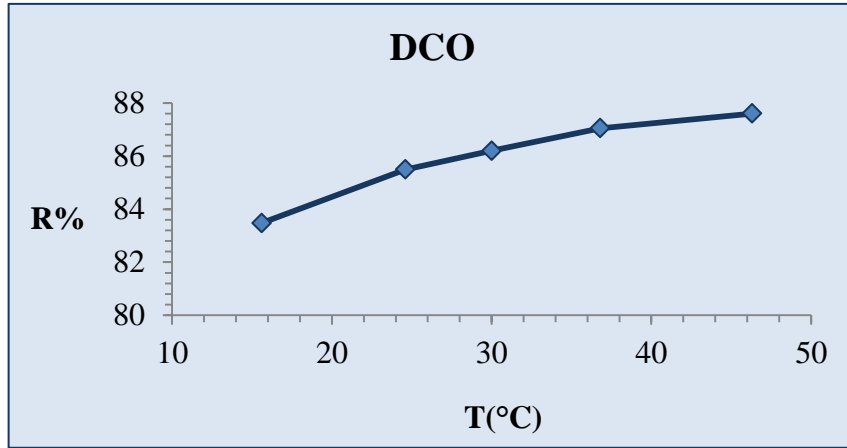
كشفت النتائج التجريبية أن نسبة الامتزاز للمركبات العضوية زادت تدريجيا مع زيادة كمية الطين المستخدمة، يعزى ذلك إلى حقيقة أن زيادة الكتلة الممتزة يوفر مساحة أكبر أو مواقع الامتزاز أكثر. زيادة إضافية في كتلة الطين غيرت قليلا في مردود الامتزاز [161]. أجريت بقية التجارب باستخدام 2g من الطين .

#### 5.4.3. تأثير درجة الحرارة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من حجم العينة عند 600ml ، زمن التركيز 1h ، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 والكتلة عند 2g مع تغيير درجة حرارة المزيج .

## الجدول 24.V تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض DCO

الماء المعالج					الماء الخام	
46.3	36.8	30	24.6	15.6	16.8	T(°C)
90	94	100.2	105.3	120	726	(mg/l) DCO
87.60	87.05	86.20	85.50	83.47	-	مردود الازالة % R



## الشكل 27.V تأثير درجة الحرارة على مردود تخفيض DCO

زادت كفاءة إزالة DCO بشكل ملحوظ مع زيادة درجة الحرارة، كما هو مبين في الجدول 24.V والشكل 27.V. ويرجع ذلك نتيجة للامتزاز الفيزيائي. ومن ناحية أخرى، فإن توليد معامل الانتشار عن طريق زيادة درجة الحرارة قد يساهم جزئياً في خفض DCO [172]. ودرجة الحرارة المفضلة هي 30°C المناسبة لتصريف المياه التي تعطي مردود ازالة 86.20%.

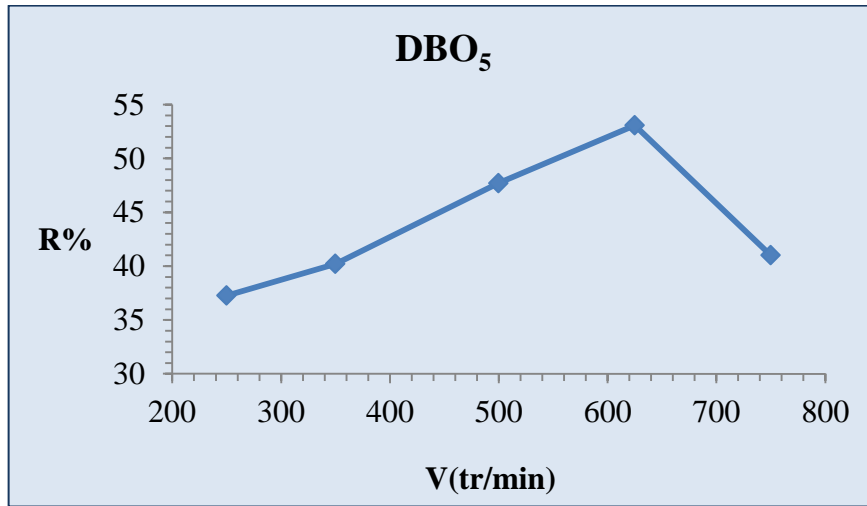
## 5.3. الطلب البيو كيميائي للأكسجين

## 1.5.3. تأثير سرعة التحريك

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=21.6°C مع تثبيت كل من كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم عينة الماء المستعمل الخام 600ml وزمن التلامس t=1h,30min وزمن التركيز 1h مع تغيير سرعة التحريك.

الجدول 25.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

الماء المعالج					الماء الخام	
750	625	500	350	250	-	سرعة التحريك (tr/min)
220	175	195	223	234	373	(mg/l) DBO <sub>5</sub>
41.02	53.08	47.72	40.21	37.27	-	مردود الازالة % R



الشكل 28.V تأثير سرعة التحريك على مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

من خلال النتائج فان مردود ازالة المركبات العضوية القابلة للتحلل الحيوي يزداد بزيادة سرعة التحريك يعود ذلك لزيادة امكانية التلامس بين الطين والملوثات الناتج عن زيادة الرج ولكن عند 750 tr/min يحدث انخفاض في المردود ويرجع ذلك لضعف امكانية ارتباط الملوثات العضوية بالسطح الفعال للماز المتولد عن السرعة [173].

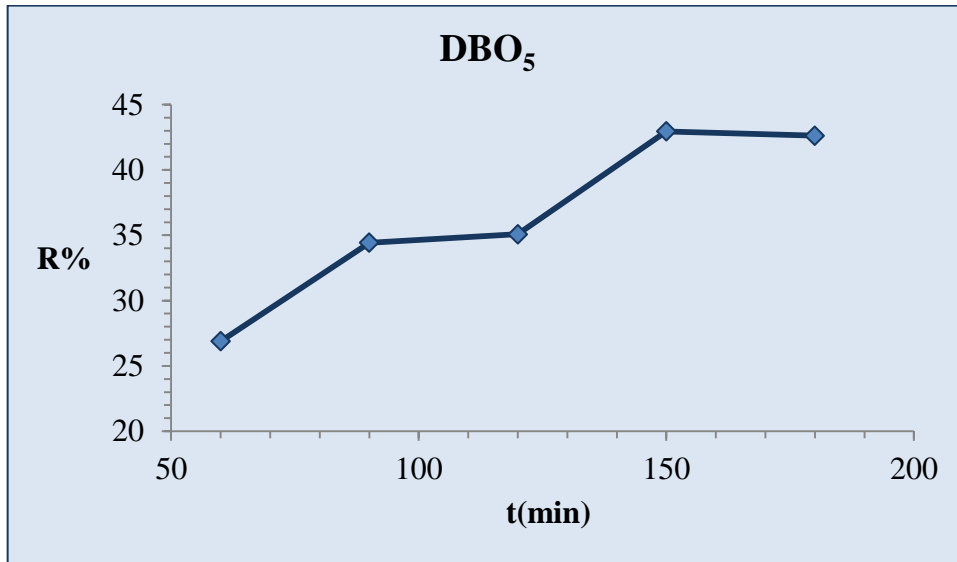
### 2.5.3. تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

أجريت التحاليل عند قيمة حموضة الماء pH= 6.90 ودرجة حرارة المخبر T=22.7°C وتثبيت كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير زمن التلامس .

الجدول 26.V تأثير زمن التلامس مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

الماء المعالج					الماء الخام	
180	150	120	90	60	-	زمن التلامس (min)
175	174	198	200	223	305	(mg/l) DBO <sub>5</sub>
42.62	42.95	35.08	34.43	26.89	-	مردود الازالة R%





الشكل 29.V تأثير زمن التلامس على مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

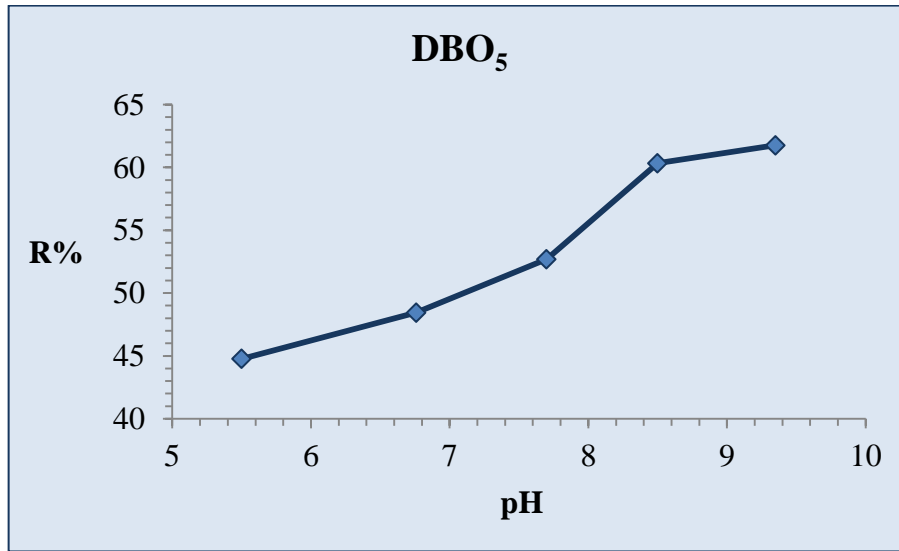
من خلال النتائج المبينة في الشكل 29.V ، تبين ان قيمة الـ DBO<sub>5</sub> تغيرت من القيمة الخام 305mg/l الى 174mg/l خلال زمن 150min ثم ثبتت القيمة تقريبا وترجع الزيادة في كفاءة الإزالة إلى نقل المواد الممتازة عبر الطبقات تبعا لزمن الاتصال ، والذي يعطي فرصة لتوفر مواقع أكثر فعالية للامتزاز [174]. و تم اختيار الزمن المفضل عند 150min لتثبيتته في دراسة العوامل الأخرى.

### 3.5.3. تأثير الـ pH

أجريت التحاليل عند درجة حرارة المخبر T=20.6°C وتثبيت كتلة الطين المضافة عند m=0.5g وحجم العينة 600ml وزمن التركيز 1h وسرعة الرج 625 tr/min ، مع تغيير pH الوسط.

الجدول 27.V تأثير الـ pH على مردود تخفيض DBO<sub>5</sub>

الماء المعالج					الماء الخام	
9.35	8.50	7.70	6.76	5.50	8.10	pH
135	140	167	182	195	353	(mg/l) DBO <sub>5</sub>
61.76	60.34	52.69	48.44	44.76	-	مردود الازالة R%



الشكل 30.V تأثير الـ pH على مردود تخفيض  $DBO_5$

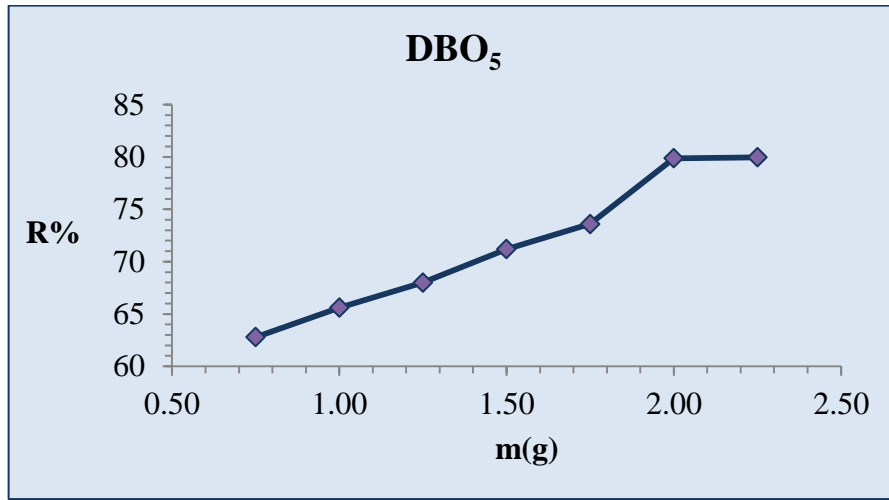
نلاحظ من النتائج بالشكل 30.V ان مردود الامتزاز يزداد تبعا لارتفاع قيمة الـ pH وسبب ذلك ان الطين يملك على سطحه مواقع ذات شحنة سالبة لها القدرة على امتزاز المركبات العضوية القابلة للتحلل. ففي الوسط الحمضي يحايد هذه المواقع السالبة بتفاعلها مع بروتونات الحمض فيضعف بذلك مردود الامتزاز، بينما في الوسط القاعدي تتفاعل ايونات الهيدروكسيد مع هيدروكسيل السيلانول على السطح فتزداد بذلك المواقع السالبة وعندها يزيد مردود الامتزاز، لكن في الاخير ينخفض الامتزاز بسبب تشبع سطح الطين [175].

#### 4.5.3. تأثير الكتلة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من درجة حرارة المخبر  $T = 15.4^\circ C$ ، حجم العينة عند 600ml، زمن التركيز 1h، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 مع تغيير كتلة الطين المضاف.

الجدول 28.V تأثير الكتلة على مردود ازالة  $DBO_5$

الماء المعالج							الماء الخام	
2.25	2.00	1.75	1.50	1.25	1.00	0.75	-	الكتلة المضافة (g)m
50.1	50.3	66	72	80	86	93	250	(mg/l) $DBO_5$
79.96	79.88	73.6	71.2	68	65.6	62.8	-	مردود الازالة R%



الشكل 31.V تأثير الكتلة على مردود ازالة  $DBO_5$

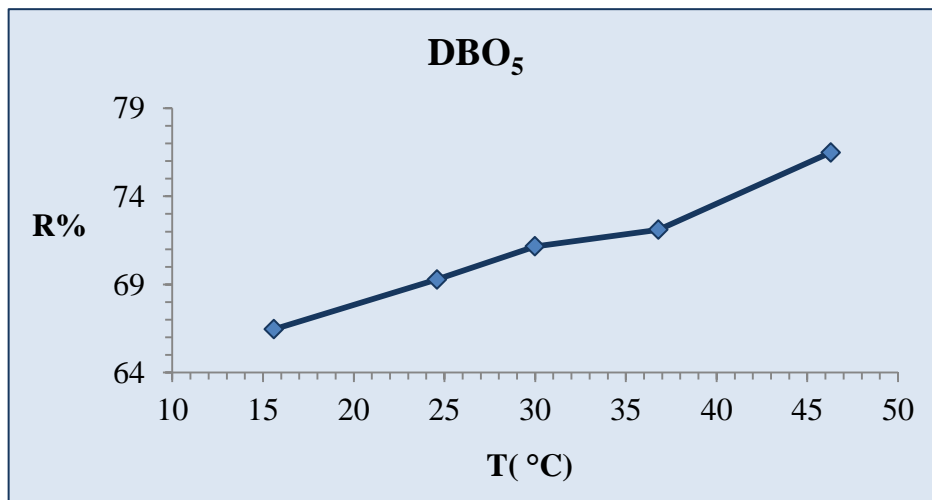
النتائج المبينة بالشكل 31.V تظهر انه يزداد مردود ازالة  $DBO_5$  بزيادة كمية المادة الماز أي زيادة مساحة السطح النوعي للامتزاز والقيمة المفضلة لكتلة الطين تقدر ب 2g . [165]

### 5.5.3. تأثير درجة الحرارة

أجريت التحاليل بتثبيت كل من حجم العينة عند 600ml ، زمن التركيز 1h ، سرعة الرج 625 tr/min وزمن التلامس عند 2h,30min ، pH الوسط 8.50 والكتلة عند 2g مع تغيير درجة حرارة المزيج .

الجدول 29.V تأثير درجة الحرارة على مردود ازالة  $DBO_5$

الماء المعالج					الماء الخام	
46.3	36.8	30	24.6	15.6	16.8	T(°C)
75	89	92	98	107	319	(mg/l) $DBO_5$
76.49	72.10	71.16	69.28	66.46	-	مردود الازالة R%



الشكل 32.V تأثير درجة الحرارة على مردود ازالة  $DBO_5$

درجة الحرارة من احد العوامل المهمة في الامتزاز حيث نلاحظ من الشكل 32.V ان مردود ازالة  $DBO_5$  يزداد تبعا لزيادة درجة المحلول لان هذه الاخيرة ارتفاعها يزيد في معامل انتشار الملوث والتالي تقترب اكثر من سطح ليتم امتزازها . [173]



# خاتمة عامة

تهتم هذه الأطروحة بدراسة مورد هام من موارد الصحراء الجزائرية الطبيعية ألا و هو الطين المعدني، حيث تعنى دراستنا باستغلال الطين الطبيعي كمورد هام باستعماله كمادة لتنقية المياه المستعملة من الملوثات قصد استعمالها في ريّ المحاصيل الزراعية ، حيث أثبتت دراستنا نجاعة هذا الاستعمال من خلال النتائج التالية :

- تحتوي تربة منطقة الوادي على 42% معادن طينية، و هذه الأخيرة تتكون على الايليت بصفة غالبية وبعض الكاولنيت و قليلا من الكوارتز ، وكما يملك سطح نوعي 110.786 m<sup>2</sup>/g وله سعة تبادل كاتيوني 20.416mEq/100g.
- هذه الخواص تؤهله لاستخدامه في نزع الملوثات العضوية ، وبكمية معتبرة، من مياه الصرف الصحي الحضري لعاصمة الولاية. وهذا ما دعانا للبحث عن الشروط المثلى لإزالة الملوثات العضوية للحصول على مياه تملك معايير تجعلها صالحة للاستعمال الزراعي والصناعي .
- من خلال دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز (سرعة التحريك ، زمن التلامس، pH ، كتلة الطين، درجة الحرارة) أصبح من الممكن اختيار الشروط المثلى لتخفيض الملوثات العضوية عند إضافة كمية تركيزها 3.33 غ/ل وحموضة تقارب 8.5 القيمة الموصى بها في صرف المياه المعالجة. تجرى العملية في درجة حرارة 30 °م القريبة من درجة الحرارة العادية و سرعة تحريك 625 دورة /دقيقة لمدة 150 دقيقة.
- هذه الشروط المثلى أدت الى تخفيض قيمة كل من: DCO بمقدار 86.20% ، DBO<sub>5</sub> بمقدار 71.16% . اما المواد الصلبة العالقة MES والعاكرة فقد ازيلت بمقدار 52.17% و 60.59% على الترتيب.

من خلال الدراسات الحديثة تبين أنه يمكن تحسين خصائص الطين لامتزاز كميات أكبر من الملوثات أي لزيادة مردود الامتزاز، لهذا يمكن أن نضع تصورا لتوصيات هامة في هذا المجال ألا و هي :

- دراسة تغيير الخصائص الفيزيوكيميائية للطين و ذلك بتنشيطه باستعمال مواد كيميائية (حمض أو أساس) مما يزيد في سطحه النوعي و بالتالي زيادة مردود الامتزاز.
- دراسة تعديل بنية الطين من خلال إضافة معادن كالحديد و غيره أو إضافة مواد كالبوليميرات مما يزيد في مردود الامتزاز أيضا.
- توسيع منطقة الدراسة لتشمل الصحراء الجزائرية مما يدخل في استغلال الموارد الطبيعية لصحرائنا الغنية بهاته المادة.





# المراجع



- [36] ادوارد جي تاربوك، فريدريك كي لوتجينس، دينيس تازا، الأرض : مقدمة في الجيولوجيا الفيزيائية، وزارة التعليم العالي، المملكة العربية السعودية، العبيكان للنشر، الطبعة 10، 2014، ص. 93.
- [101] عفيفي فتحي عبد العزيز. دور السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي ، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة، 2000.
- [102] السعدي حسين على ، أساسيات علم البيئة والتلوث، دار اليازوري العلمية، عمان، الأردن ، 2006.
- [104] حسان حسن أحمد حسن، التلوث البيئي و أثره على النظام البيئي والحد من اثاره، دار الفكر للنشر و الطباعة والتوزيع، عمان، الاردن، 2000.
- [105] السعداني عبد الرحمان و السيد عودة ثناء المليجي، مشكلات بيئية: طبيعتها- أسبابها- أثارها- كيفية معالجتها، دار الكتب الحديثة، 2007.
- [106] محمد نجيب ، إبراهيم أبو سعده، التلوث البيئي و دور الكائنات الدقيقة ايجابيا و سلبيا، دار الفكر العربي، القاهرة، 2000.
- [107] أحمد عبد الفتاح ،محمود عبد المجيد ، اسلام ابراهيم ،أحمد ابو السعود ، أعضاء على التلوث البيئي (بين الواقع والتحدي والنظرة المستقبلية) –كلية الزراعة – سابا باشا – جامعة الاسكندرية .2007.
- [110] الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، العدد36، 27 جمادى الثاني 1430 الموافق 21 جوان 2009 ، المرسوم التنفيذي رقم 09-209 المؤرخ في17جمادى الثاني 1430 الموافق 11جوان 2009، يحدد كفيات منح الترخيص بتفريغ المياه القذرة غير المنزلية في الشبكة العمومية للتطهير أو في محطة التصفية .
- [111] الجريدة الرسمية للجمهورية الجزائرية، العدد41، 25شعبان 1433 الموافق 15 جويلية 2012، قرار وزاري مشترك مؤرخ في 8 صفر عام 1433 الموافق ل 2 جانفي 2012، يحدد خصائص المياه القذرة المصفاة المستعملة لغرض السقي .
- [128] مشري محمد العيد، دراسة أثر المعالجة الحرارية على تركيب رمل كثنان ورقلة، وعلى ناقليته الكهربائية، باستخدام الطرق الطيفية (رسالة دكتوراه)، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2016، ص. 28.

- [01]** V. Lazarova, B. Levine, G. Sack, G. Cirelli, P. Jeffrey, H. Muntau, et all. Role of Water Reuse in Enhancement of Integrated Water Management in Europe and Mediterranean Counties, Proceedings of the 1st World Water Congress of the International Water Association: Book 8<sup>th</sup> eds ,Paris, 2000, pp.33-40.
- [02]** A. Vitti, M. Nuzzaci, A. Scopa, G. Tataranni, T. Remans, J. Vangronsveld, A. Sofo, Auxin and Cytokinin Metabolism and Root Morphological Modifications in Arabidopsis thaliana Seedlings Infected with Cucumber mosaic virus (CMV) or Exposed to Cadmium. Int. J. Mol. Sci., 2013, 14(4), pp. 6889-6902.
- [03]** G. Vidal, M. Soto, J. Field, R. Mendez-Pamfin, J.M. Lema, Anaerobic Biodegradability and Toxicity of Wastewaters from Chlorine and Total Chlorine-Free Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulps, Water Res., 1997, 31 (10), pp. 2487-2494.
- [04]** M.I. L'vovich, World Water Resources and Their Future., Litho Crafters, Inc., Chelsea, Michigan, 1979, 418 p.
- [05]** M. Yang, A current global view of environmental and occupational cancers, J. Environ. Sci. Health Part. C, 2011, 29(3), pp. 223-249.
- [06]** V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, , A. Nayak, S. Agarwal, in press. Chemical treatment technologies for wastewater recycling, RSC Advances, 2012, 2, pp. 6380 –6388.
- [07]** A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review, Chem. Eng. J., 2015, 270, pp.244-271.

- [08]** R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya, Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, 2, pp. 239-259.
- [09]** I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manage.* 2012,113, pp. 170-183.
- [10]** R. C. Bansal, M. Goyal , Activated Carbon Adsorption and Environment: Adsorptive Removal of Organics from Water, in: Activated Carbon Adsorption Activated Carbon Adsorption(Chapter 7), CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, 2005, pp.373-436
- [11]** G. De Feo, S. De Gisi, Using MCDA and GIS for hazardous waste landfill siting considering land scarcity for waste disposal, *Waste Manag.*, 2014, 34(11), pp. 2225-2238.
- [12]** Abida Kausar, Munawar Iqbal, Anum Javed, Kiran Aftab, Zill-i-Huma Nazli, Haq Nawaz Bhatti, Shazia Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay, *Journal of Molecular Liquids*, 2018 , 256, pp. 395-407.
- [13]** Mohammad Kashif Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308, pp. 438-462.
- [14]** Imran Ali, Mohd. Asim, Tabrez A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 2012, 113, pp.170-183.
- [15]** G. R. Alther, Organically modified clay removes oil from water, *Waste Management*, 1995, 15(8), pp. 623-628.

- [16] A. Özcan, C. Ömeroğlu, Y. Erdoğan, A. S. Özcan, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 140, pp. 173-179.
- [17] F. R. V. Díaz, S. R. De, Studies on the acid activation of Brazilian smectic clays, *Quim. Nova*, 2001, 24, pp. 343-353.
- [18] I. Sperberga, P. Spela, M. Rundans, A. Cimmers, Chemically and Thermally Activated Illite Clay from Latvia, *Material Science and Applied Chemistry*, 2015, 32, pp. 27-32.
- [19] D. Ozdes, C. Duran, H.B. Senturk, Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, *J. Environ. Manage.*, 2011, 92(12), pp.3082-3090.
- [20] M. Debasish et al., Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature, *Korean J. of Ch. Eng.*, 2007, 24(3), pp. 426-430.
- [21] Y. Guo & Y. Liu, Adsorption Properties of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Thermal Modified Hectorite, *J. of Disp. Sci. and Tech.*, 2014, 35(9), pp.1351-1359.
- [22] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M. S. Celik, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res.*, 2003, 37, pp. 224-232.
- [23] Fil, Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption behavior of malachite green dye onto montmorillonite clay, *Particulate Science and Technology*, 2016, 34(1), pp. 118-126.
- [24] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Appl. Clay Sci.*, 2009. doi:10.1016/j.clay.2009.04.002.

- [25] E. I. Unuabonah, K. O. Adebowale, F. A. Dawodu, Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate modified Kaolinite clay adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 157, pp. 397-409.
- [26] ] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, *Applied Clay Science*, 2015, 116–117, pp.23–30.
- [27] V. Vimonses, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcinations of clay materials and calcium hydroxide, *J. Hazard. Mater.*, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.094.
- [28] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *Chem. Eng. J.*, 2009, 148, pp. 354-364.
- [29] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clay and Clay Miner.*, 1995, 43(2), pp.255-256.
- [30] C. E. Weaver, *Clays, Muds, and Shales*, Elsevier science publisher B.V., 1989, pp. 1-3.
- [31] B. Velde, P. Barré, *Soils, Plants and Clay Minerals: Mineral and Biologic Interactions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 18-19.
- [32] F. Bergayaa & G. Lagaly edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, general introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Handbook of clay science, Developments in clay science*, Elsevier Ltd, 1<sup>st</sup> edition, 2006, pp.4

**[33]** ISO 14688-1, Geotechnical investigation and testing, Identification and classification of soil, Part 1: Identification and description, 2<sup>nd</sup> edition 2017-12.

**[34]** P. F. Kerr, Formation and Occurrence of Clay Minerals, Clays and Clay Minerals, 1952, 1(1), pp. 19–32.

**[35]** F. Bergayaa & G. Lagaly, General Introduction: Clays, Clay minerals, and Clay Science, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier Ltd, 2<sup>nd</sup> edition, 2013, pp.9

**[37]** H. H. Murray, Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, Developments in clay science, Elsevier, 1<sup>st</sup> edition, 2007, pp. 1-180.

**[38]** M.F. Brigatti, E. Galan, & B.K.G. Theng, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier Ltd., 2006, Vol. 1, pp. 19-86

**[39]** F. Eric, Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons x, [thèse de doctorat], Université Joseph Fourier–Grenoble, 2004, pp.15-20.

**[40]** B. Velde, A. Meunier, The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, pp. 4-7.

**[41]** M. S. Hassan, F. Villieras, F. Gaboriaud, A. Razafitianamaharavo, AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates, J. Colloid Interface Sci., 2006, 296, pp. 614-623.

- [42] A. Galtieri, M. Belloto, Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments, *Phys. Chem. Minerals*, 25, 1998, pp. 442-452.
- [43] G.W. Brindley, Structural mineralogy of clays, *Clays Clay Miner.*, 1, 1952, pp. 33–43.
- [44] E. Eslinger & D. R. VandPeaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [45] S. Caillère, S. Hénin & M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Paris, Masson, 2<sup>ème</sup> édition, 1982.
- [46] C. Klein, B. Dutrow, *Mineral Science*, John Wiley & Sons, New York, 23<sup>rd</sup> edition, 2007, pp. 66-89.
- [47] J. Jönsson, S. Sjöberg, L. Lövgren, Adsorption of Cu (II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter, *Water Res.*, 2006, 40(5), pp. 969-974.
- [48] P. H., Nadeau, Clay particle engineering: A potential new technology with diverse applications, *Applied Clay Sc.*, 1987, 2(1), pp. 83-93.
- [49] A. G. Salvatore et al., Chlorite topography and dissolution of the interlayer studied with atomic force microscopy, *J. American Mineralogist*, 2014, 99, pp. 128–138.
- [50] F. Elsass, *Minéralogie des argiles de sols : structure, réactivité, mémoire en vue l'obtention d'habilitation à diriger les recherches*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2005, p.137.



- [51] B. Velde, Composition and mineralogy of clay minerals, Origin and mineralogy of clays, 1995, pp.8-42.
- [52] T. Al-Ani & O. Sarapää, Clay and clay mineralogy physical – chemical properties and industrial uses, Geological Survey of Finland, 2008, pp.16-18.
- [53] B.F. Jones, C.J. Bowser, the Mineralogy and Related Chemistry of Lake Sediments, Lakes Chemistry Geology Physics, Springer-Verlag, 1978, pp.179-235.
- [54] L. D. Baver, W.H. Gardner, W.R. Gardner, Soil Physics, John Wiley and Sons, 4<sup>th</sup> edition, 1972, 498 pp..
- [55] R. E. White, Principles and Practice of Soil Science, Blackwell Scientific Ltd., 4<sup>th</sup> edition, 2006, pp.20-25.
- [56] F. Salles, Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie, 2006, 108 p.
- [57] F. Villiéras, Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals, Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, 104, pp.573-623.
- [58] Référentiel de comportement de radionucléides et des toxiques chimique d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme, Tomes 2: Chapitres 1 ANDRA, Châtenay-Malabry, 2005, pp. 62.
- [59] I. C. Bourg, G. Sposito and A. C. M. Bourg, Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite, Clay and Clay Miner., 2006, 54(3), pp.363-374.

- [60] P. H., Nadeau, Clay particle engineering: A potential new technology with diverse applications, *Applied Clay Sci.*, 2(1), 1987, pp. 80.
- [61] R. Glaeser, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI, 1953.
- [62] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solid sand liquids, part I. solids, *J. Am. Chem Soc* , 1916, 38(11), pp. 2221-2295.
- [63] I. Ravina, E, Gurovich, Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations, *Soil Sci. Soc. of Amer. J.*, 1977, 41(2), pp. 319-322
- [64] W. H. Hendershot & M. Duquette, A Simple Barium Chloride Method for Determining Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations, *Soil Sci. Soc. of Amer. J.*, 1986, 50(3), pp. 605-608.
- [65] I. Mantin, R. Glaeser, Fixation des ions cobaltihaxamine par les montmorillonites acides, *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 1960, 12(7), pp.83-88.
- [66] R. Morel, Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 1958, 10(5), pp. 3-8.
- [67] A. L. Senkayi, J. B. Dixon, L. R. Hossner and L. A. Kippenberger, Layer Charge Evaluation of Expandable Soil Clays by an Alkylammonium Method, *Soil Sci. Soc. of Amer. J.*, 1985, 49(4), pp. 1054-1060.
- [68] M. C. Amacher, R. E. Henderson, M. D. Breithaupt, C. L. Seale & J.M. La Bauve, Unbuffered and buffered salt method for exchangeable cations and effective Cation. Exchange Capacity. *Soil Sci. Soc. of Amer. J.*, 1990, 54, pp.1036-1042.

- [69] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries, isolées des rejets de tannerie de la ville de Fes .Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle. Faculté des Sciences Dhar El Mahraz. Fes, 1996.
- [70] L. Leonard, Carcinogenicity and Mutagenicity of Chromium, Mutation Research, 1980, 76(3), pp. 227-239.
- [71] T.F. Mancuso, Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Con. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 1991, 27-31, pp.343-356.
- [72] I.Y.R. Adamson, D.H. Bowden, The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen, Lad. Invest., 1978, 30, 35-42.
- [73] F. Edeline, L'Épuration Physico-chimique, Théorie et Technologie des Eaux, Ed. CEBEDOC sprl, Liège, 1998.
- [74] W.J. Masschelein, processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège ,1996.
- [75] G. Sposito, The Surface chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 1984, 234 pp.
- [76] H. Freundlich, Kapillarchemie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 2000.
- [77] R. L. Ramos, L. F. Rubio, R. G.C. Maria., J. M. Barron, Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon, J. of Ch. Tech. and Bio., 1995, 62(1), pp. 64-67.

- [78] F. Charles, J. Base, E.M. Robert The Hydrolysis of cation. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto, 2006.
- [79] D. A. Boast, Large scale chrome recovery from chrome washes liquors, j. of Amer. Lea. Chem. Association, 1988, 83, pp. 17-23.
- [80] M. M. Dubinin, L.V. Radushkevich, The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, 1947, 55, 331 p.
- [81] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II, Hazardous Materials, 2007, 147, pp. 401-411.
- [82] W. Rudzinski, W. Plazinski, Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/solution Interfaces: on the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First Order Kinetics, Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, pp. 15100-15110.
- [83] W. D. Harkins, E.J. Jura, The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms and the existence of two condensed phases in films on solids, Journal of Chemical Physics, 1944, 12, pp. 112-113.
- [84] G. Halsey, A Physical Adsorption on non-uniform surfaces, Journal of Chemical Physics, 1948, 16, pp. 931-937.
- [85] S. A. Khan, R. Rehman, M. A. Khan, Adsorption of chromium(III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, Waste Management, 1995, 15, pp.271-282.

- [86] S. Hoy., G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, Advertising Science and Technology, 1998, 16, pp.943-955.
- [87] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz, P. Virseda, Thin Layer Drying Behavior of Vegetable Wastes From Wholesale Market, Drying Technology, 2000, 18, pp.995-1006.
- [88] S.J. Elovich, Proceedings of the second international congress on surface activity. in: J.H. Schulman (Ed.), Academic Press Inc., New York, 1959, 11, pp. 253 254.
- [89] S. Mechaels, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange, engineering and process development, 1952, 44( 8), pp.1922-1929.
- [90] G. M. Barrow, Physical Chemistry 6<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill Companies, 1996, 910 p.
- [91] A. Chakir, J. Bessiere, K. ElKacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, Journal of Hazardous Materials, 2002, 95, pp. 29-46.
- [92] D.D. Mara, Sewage treatment in hot climates. Ed. John Willey and sons. 1980.
- [93] H. Dugniolle, L'assainissement des eaux résiduaires domestiques, CSTC - revue n°3, 1980, pp. 44-52.
- [94] R. Glanic, J. P. Benneton, Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essais de matériels d'assainissement autonome, TSM, N° 11, 1989, pp. 573-584.
- [95] International Standard Industrial Classification of All Economic Activities Revision 4, United Nations New York, 2008.

- [96] J. Rodier, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Dunod, Paris, 9<sup>ème</sup> Edition, 2009.
- [97] J. P. Duguet, F. Bernazeau, D. Cleret, A. Gaid, A. Laplanche, J. Moles, A. Montiel, G. RIOU, P. Simon, Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine, 1<sup>ère</sup> édition, ASTEE, 2006.
- [98] F. Rejsek, Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques, 1<sup>ère</sup> édition, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP), Bordeaux, 2002,360 p.
- [99] J. Suschka, E. Ferreira, Activated sludge respirometric measurements, Water Research, 1986, 20(2), pp. 137-144.
- [100] M. S. METAHRI, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes : cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou, thèse doctorat, université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012, p. 09-10.
- [103] L. Bonavigo, Ma. Zucchetti, H. Mankolli, Water active Pollution and Related Environmental Aspects, J. Int. Environmental Application & Science, 2009, 4 (3), 357-363
- [108] F. Ramade, Elément d'écologie appliquée, Editions Mc Graw-Hill, 1982, 452p.
- [109] M.N. Crepy."Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004.
- [112] B. Cindy, Procède à Boues Activées pour le Traitement d'Effluents Papetiers : de la Conception d'un Pilote a la Validation de Modèles, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Grenoble, 2007, 37 p.

- [113] R. Aba Aaki, Elimination des Métaux Lourds (Cd, Pbn Cr, Zn et As) des Eaux Usées Industrielles et Naturelles par le Procédé d'Infiltration Percolation, thèse de doctorat, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, Agadir, 2012, pp.20-22.
- [114] I. Degremont, Water Treatment, Handbook 2volumes set, 7<sup>th</sup> Ed, Paris: Lavoisier, 2007, 1928 p.
- [115] R. SALGHI, Différents filières de traitement des eaux. Cours. Ecole Nationale des Sciences Appliquées(ENSA) d'AGADIR. Université Iben Zohir., Roaume du Maroc, 2006, 22 p.
- [116] C. Bassompierre, Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique, Grenoble, 2007. p. 25-42.
- [117] Claud Cardot, Les traitements de l'eau : Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, 2<sup>e</sup> édition, Paris: Ellipses Marketing, 2010, 302p.
- [118] J.S. BOIS, J. CARRE, P. DUCHENE, B. LEBAUDY, J. LESAVRE, P. LICKEL et all, le lagunage naturel : les leçons tirées de 15 ans de pratique en France, 1997, 59 p., ISBN 2-85362-453-6.
- [119] Cors Marie, Techniques extensives d'épuration des eaux usées domestiques. Le meilleur choix environnemental en zone rurale Dossier IEW Inter-Environnement Wallonie, 2007.
- [120] H. Ghoualem-Saouli , Evaluation de la charge polluante, traitements biologique des eaux urbaines de la commune de Zéralda. Conception d'un pilote. Thèse de Doctorat, 2007, USTHB Algérie.

[121] J. L. VASEL, Evolution de L'assainissement Individuel : Perspectives et Questions en Suspens, Tribune de l'eau, 641(1), pp. 3-16.

[122] L. Mimeche, Etude de faisabilité de l'installation de station d'épuration des rejets urbains par les filtres plantés en milieu aride «Application à la région de Biskra », Thèse Doctorat, , Faculté des Sciences et de la technologie, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.

[123] C. Gomella, H. Guerre, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales. Tomes I : La collecte, Edition : Eyrolles. Paris, 1983, 512 pp.

[124] L. Urios, Technique D'épuration des eaux usées. Technique et documentation, Paris, 2005.

[125] Division administrative algérienne en 1984.

[126] l'Office National de la Météorologie (O.N.M), enregistrées par la station climatologique de l'aérodrome de Guemar-El-Oued (2001-2015).

[127] K.M. Abdel-Fattah, Mechanical Analysis. Soil Science and Plant nutrition [en ligne].2013, Disponible sur : <http://soil-info.blogspot.com>.

[129] Marita du Toit, Analytical Techniques to Fulfill Air Pollution Monitoring Requirements, African Pulp and Paper Week, international convention Centre, Durban, 2002.

[130] M. Ibn ghazala, Synthèse des Complexes Organo et Inorgano-Pyrophyllite et leur Application dans le Traitement des Eaux Chargées en Métaux Lourds, thèse doctorat, Université Mohammed V, Agdal Faculté des Science, Rabat, 2009, pp.51.

[131] R. F. Egerton, The Scanning Electron Microscope, Physical Principles of Electron Microscopy, 2016, pp.121-147.



- [132] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, ed., in German, Handbook of Spectroscopy, 1<sup>st</sup> ed., Wiley-VCH, 2003, pp. 386–387.
- [133] L. Corbari, M. A. Cambon-Bonavita, G. J. Long, F. Grandjean, M. Zbinden, F. Gaill, and P. Compère, Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the Hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*, *Biogeosciences*, 2008, 5(5), pp.1295–1310.
- [134] NF X 31-130, Qualité des sols, Méthodes chimiques, Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, Indice de classement : X31-130, décembre 1999.
- [135] ISO 15705, Qualité de l'eau, Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène ST-DCO, Méthode à petite échelle en tube fermé, novembre 2002.
- [136] C. Tidiane, Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. Centre régional pour l'eau potable et l'assainissement à faible Coût (Centre collaborant de l'OMS), Janvier 2007, pp.28-30.
- [137] NF EN 872, Qualité de l'eau-Dosage des matières en suspension, Méthode par Filtration sur Filtre en Fibres de Verre, Indice de Classement : T90-105, Juin 2005.
- [138] NF EN 25814, Qualité de l'eau, Dosage de L'oxygène Dissous Méthode Electrochimique à la sonde, Indice de Classement : T90-106, mars 1993.
- [139] NF EN ISO 10523, Qualité de l'eau, Détermination du pH, Indice de Classement : T90-418, mai 2012.

- [140] NF EN 27888, Qualité de L'eau, Détermination de la Conductivité Electrique, Indice de Classement : T90-031, janvier 1994
- [141] Dr. H. Putz, MATCH!2, phase identification from powder diffraction, version 2.4.7 build 529, created janv 2016, serial number: 7.2.1.2012001.0001.
- [142] A.F. Gualtieri, Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method, J. Appl. Cryst., 2000, 33(2), pp.267-278.
- [143] M. Jana, K. Peter, Baseline, Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods, Clays and Clay Minerals, 2001, 49, 410-432.
- [144] R.M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley, H.K. Mao, High-pressure crystal chemistry and amorphization of  $\alpha$ -quartz, Solid State Communications, 1989, 72(5), pp.507-511.
- [145] A. H. Dewan, S. Mustafi, M. Ahsan and M.S. Ullah, Investigation on physical properties of patia clay (Chittagong), Bangladesh, Bangladesh J. Sci. Ind. Res., 2014, 49(4), pp.255-262.
- [146] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine, J. of Mater. and Env. Sci, 2016, 7, pp. 1741-1750.
- [147] P. S. Nayak, B. K. Singh, Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR, J. Bull. Mater. Sci., 2007, 30(3), pp. 235–238.
- [148] W. M. Tuddenham, R. J. P. Lyon, Infrared Techniques in the identification and Measurement of Minerals, Anal. Chem., 1960, 32(12), pp.1630-1634.
- [149] S. El Kasmi, , M. Zriouil, M. Ahmamou, N. Barka, Physico-chemical and mineralogical characterization of clays collected from Akrach region in Morocco, Journal of Materials and Environmental Science, 2016, 7, pp.3767-3774.

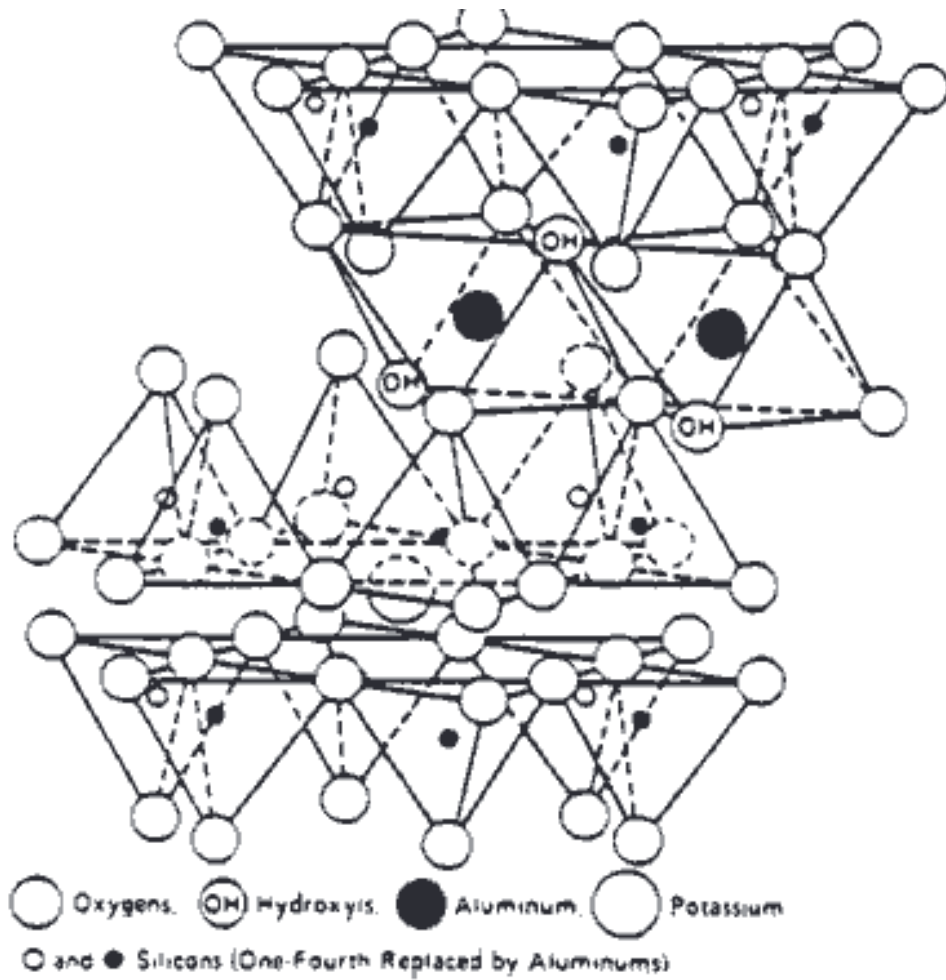
- [150] S. Kang, , B. Xing, Adsorption of Dicarboxylic Acids by Clay Minerals as Examined by in Situ ATR-FTIR and ex Situ DRIFT, *Langmuir*, 2007, 23, pp.7024–7031.
- [151] B. Suna, G. Elif, Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs, *Turkish Journal of Chemistry*, 2009, 33, pp.843–856.
- [152] S. Desislava, & K. Iliana, Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Tumor Diagnosis, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2014, 27(6), pp.4200-4207.
- [153] E. D. Carlos, K. Alain, M. Sonia, M. Rafael, Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay, *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364, pp.65-74.
- [154] M.A. Pereira-da-Silva, F. A.. Ferri, Scanning Electron Microscopy in: *Micro and Nano Technologies, Nanocharacterization Techniques*, 2017, pp.1-35.
- [155] S. Chandrasekhar, S. Ramaswamy, Influence of Mineral Impurities on the Properties of Kaolin and its Thermally Treated Products, *Applied Clay Science*, 2002, 21(3-4), pp.133–142.
- [156] P. A. Schroeder, N. D. Melear, R. J. Pruett, Quantitative Analysis of Anatase in Georgia Kaolin Using Raman Spectroscopy. *Applied Clay Science*, 2003, 23(5-6), pp.299–308.
- [157] R. Divakaran, V. N. Sivasankara Pillai, Mechanism of Kaolinite and Titanium Dioxide Flocculation Using Chitosan-Assistance by Fulvic Acids?, *Water Research*, 2004, 38(8), pp.2135–2143.

- [158] P. Raghavan, S. Chandrasekhar, V. Vogt, E. Gock, Separation of titaniferrous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation, , Applied Clay Science, 2004, 25(1–2), pp.111–120.
- [159] J. A. Thornton, K. L. Cochrane, A. C. Jarvis, T. Z. ohary, R. D. Robarts, F. M. Chutter, External Mass Transfer During the Adsorption of Various Pollutants Onto Activated Carbon. Water Research, 1986, 20(4), pp. 435–442.
- [160] G. Mckay, M. ElGeundi, M. M. Nassar, Pore Diffusion During the Adsorption of Dyes Onto Bagasse Pith, Proc. Safety Environ. Protec, 1996, 74, pp. 277-288.
- [161] M. Said, H. Abu Hasan, M.T. Mohd Nor & A.Mohammad, Removal of COD, TSS and colour from palm oil mill effluent (POME) using montmorillonite, Desalination and Water Treatment, 2016,57 ,pp. 10490–10497.
- [162] A. Njuguna, A. Mayabi and W. Ndirangu, Removal of organic pollutants from pharmaceutical industry wastewater by chemical coagulation and bentonite clay pretreatment, International Conference on Sustainable Research and Innovation, Volume 5, 7th-9th May 2014.
- [163] Z. Huang, Y. Li, W. Chen, J. Shi, N. Zhang, X. Wang, Z. Li, L. Gao, Y. Zhang, Modified Bentonite Adsorption of Organic Pollutants of Dye Wastewater, Materials Chemistry and Physics, 2017, 202, pp.266-276.
- [164] F. T., ADEMILUYI, S.A. AMADI, N.J. AMAKAMA, Adsorption and Treatment of Organic Contaminants using Activate d Carbon from Waste Nigerian Bamboo, J. Appl. Sci. Environ. Manage, 2009, 13(3), pp.39 - 47 .
- [165] M. Gaouar-Yadi, K. Tizaoui , N. Gaouar-Benyelles & B. Benguella, Efficient and eco-friendly adsorption using low-cost natural sorbents in waste water treatment, Indian Journal of Chemical Technology, 2016, 23, pp. 204-209.

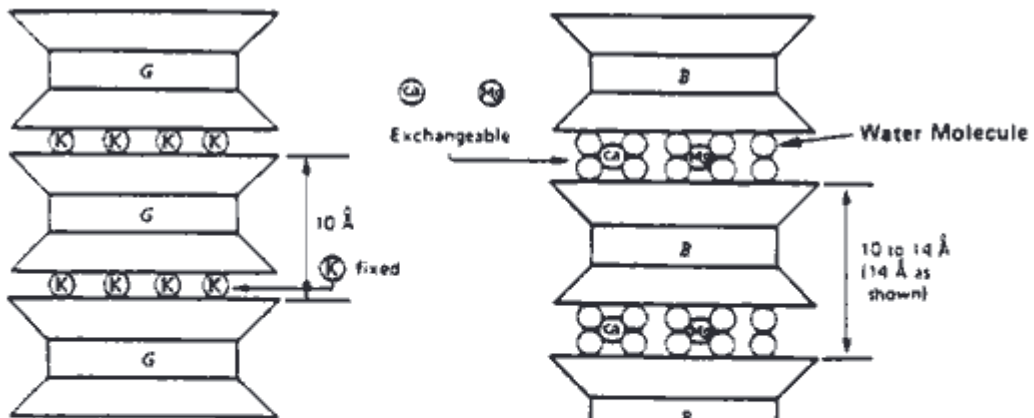
- [166] Sweety Ranga, Bentonite used as natural coagulant and adsorbent: A review, *The Pharma Innovation Journal*, 2018,7(7), pp. 155-157.
- [167] Nabil S. Abuzaid and Girgis F. Nakhla, Dissolved Oxygen Effects on Equilibrium and Kinetics of Phenolics Adsorption by Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, pp. 216-221.
- [168] D. Vidic Radisav and T. Suidan Makram, Operating Capacity of GAC Adsorbers: Dissolved Oxygen and Extended Service Life, *Water Environment Research*, 1992, 64(6), pp. 798-804.
- [169] M. Doğan, M. Alkan, Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite. *Chemosphere*, 2003, 50(4), pp.517–528.
- [170] A. Ben Hassine, F. Ayari, M. Ben Salah, and M. Trabelsi-Ayad. Adsorption of an Anionic Textile Dye from Wastewater by Bentonitic Clay Mineral , *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, 52( 6), pp. 572–578 .
- [171] G. Crini, Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal, *Bioresour Technol.*, 2006, 97(9), pp.1061- 1085.
- [172] M. A. Salam, S.A. Kosa, A. A. Al-Beladi, Application of Nanoclay for the Adsorptive Removal of Orange G Dye from Aqueous Solution, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241, pp. 469-477.
- [173] Z. Dali-Youcef , M. Queneudec, R.M. Dheilily, Study of the retention of organic pollutants starting from aqueous solutions by adsorption on local clays, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 13 (2010) 012029, doi:10.1088/1757-899X/13/1/012029.

[174] E. Bojemueller, A. Nennemann, G. Lagaly, Enhanced Pesticide Adsorption by Thermally Modified Bentonites, *Appl. Clay Sci.*, 2001, 18(5-6), pp.277–284.

[175] I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis & N. Ghaffour, Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay, *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52, pp. 2654–2661.



(a)



(b)

(c)

- (a) Diagram of illite structure
- (b) Illite schematic.
- (c) Vermiculite schematic

G = Gibbsite sheet.  
B = Brucite sheet.

الشكل 1. بنية معدن الإيليت الطيني

**الجدول 01:** الحدود الدنيا والقصى والمتوسطة والانحراف المعياري للمتغيرات ( معايير الملوثات) للماء الخام في محطة STEP01 بكويين – الوادي لعام 2017

الانحراف	القيمة المتوسطة	الحد الأقصى	الحد الأدنى	المتغير
0.33	7.67	8.26	7.07	<b>pH</b>
3.99	19.00	25.00	13.00	<b>T</b>
0.55	1.12	1.91	0.32	<b>OD</b>
57.77	290.00	375.00	205.00	<b>Turb</b>
0.27	5.63	6.12	5.13	<b>CE</b>
28.25	256.00	303.00	209.00	<b>MES</b>
95.17	417.00	603.67	230.33	<b>DCO</b>
18.32	248.61	274.31	222.90	<b>DBO<sub>5</sub></b>
6.45	66.87	78.33	55.40	<b>N-NH<sub>4</sub></b>
0.03	0.34	0.39	0.28	<b>N-NO<sub>2</sub></b>
0.50	1.25	2.12	0.38	<b>N-NO<sub>3</sub></b>
11.30	75.85	96.00	55.70	<b>N<sub>tot</sub></b>
0.65	6.77	7.90	5.64	<b>P-PO<sub>4</sub></b>
0.97	10.25	11.90	8.60	<b>P<sub>tot</sub></b>



# ELIMINATION OF ORGANIC POLLUTANTS FROM URBAN WASTEWATER BY ILLITE- KAOLINITE LOCAL CLAY FROM SOUTH-EAST OF ALGERIA

Djamel Atia<sup>1,2,\*</sup>, Ahmed Abdelhafid Bebbi<sup>1</sup>, Larbi Haddad<sup>2</sup>,  
Ammar Zobeidi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Water and Environmental Engineering in the Saharan Region, Kasdi Merbah University, Ouargla, Algeria.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Institute of exact Sciences, , El Oued University, El Oued, Algeria.

## ABSTRACT

The main purpose of the present study is the identification of the physicochemical characteristics of local clay from a southeast province of Algeria (El Oued) and its use in wastewater treatment for the removal of organic pollutants. Obtained granules were characterized different physico-chemical methods. X-ray diffraction shows a majority composition of illite, moderately of kaolinite and minority of quartz. FTIR showed the presence of all the characteristics peaks of the studied clay. BET method reveals a specific area of about 110 m<sup>2</sup>/g. SEM shows irregular shapes with ragged edges. The value of CEC is about 20.416 mmol/100g. The agitation speed of 625rpm, contact time of 150min, pH of 8.5, and clay mass of 2g and operatory temperature of 30°C were fixed as the optimal conditions of the wastewater treatment. These optimal conditions showed a good elimination results by reducing COD, BOD<sub>5</sub>, and SS with removal rates of 86%, 71.86%, and 52.17% respectively.

**KEYWORDS:** Clay, Wastewater, Organic pollutants, Algeria.

## 1. Introduction

Clay is used as a rock term and as a particle-size term in the mechanical analysis of sedimentary rocks, soils, etc. As a rock term, it is difficult to define precisely, because of the wide variety of materials that have been called clays. Clay refers to a naturally occurring material composed primarily of fine-grained minerals. The minerals found in clay are generally silicates less than 2 microns in size (Fukushi et al., 2014; Markov et al., 2005; Erdemoglu et al., 2004).

The interest given in recent years to the study of clays by numerous laboratories throughout the world is justified by their abundance in nature, their low cost, and the presence of electrical charges on their surfaces and, above all, the exchangeability of the interfoliar cations. All these properties make clay a material of exceptional quality (Touhtouh et al., 2014). Several previous works (Ayu et al, 2017; Mervette & Fatma, 2016; Khan, 2017; Mohammad Kashif Uddin, 2017; Mazloomi & Jalali, 2017;

Gustave & Christian, 2017; Eyüp & Sabeha, 2017) worldwide have shown that clay minerals of smectite, montmorillonite, bentonite, illite, vermiculite, kaolinite or sepiolite have heavy metal and organic compounds adsorption capacities in effluents and waters contaminated.

The mineralogical and physico-chemical properties of clays are of particular interest in many applications such as paint, the barrier for pollutants, adsorbent, catalyst, water and wastewater treatment, etc (Sun et al., 2013; Morgan & Gilman, 2003; Bergaya et al., 2006).

Water is indispensable in the living world for many reasons. Wastewater may be defined as ‘a combination of liquid or water-carried wastes removed from residences, institutions and commercial and industrial establishment together with such groundwater, surface water, and storm water as may be present (Saxena et al, 2017).

Most industries are water based and release a considerable volume of wastewater which is generally discharged into water courses either untreated or inadequately treated and causes water pollution (Manjushree, 2013).

Among the different species causing water pollution is organic compounds. Organic pollutants are toxic molecular compounds and can cause significant diseases in humans when exposed to high concentration levels.

The industrial produces a variety of effluents in water containing large quantities of biological oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD). Traditionally, aerobic treatment systems such as aerated lagoons and activated sludge plants were used to remove BOD (Sayed et al., 2014; Zobedi et al., 2018).

Adsorption is an effective and well-known process and has been widely explored as an alternate technique compared with the other waste removal methods due to the lower cost, flexibility, and simplicity of design, and ease of operation. Moreover, adsorption does not result in the production of any harmful substances.

Several materials are used for the adsorption of polluting compounds. Natural materials are well known as adsorbents from the beginning of recorded human development. In particular, clays have been utilized as an adsorbent and as an ion-exchange material for the removal of ions and organics due to their low cost, natural abundance, high adsorption capacity, and ion-exchangeable

property (Rafatullah et al., 2010; Guiza et al., 2004; Gürses et al., 2004; Ghosh & Bhattacharyya, 2002). In the past decades, clay minerals such as bentonite, diatomite, and kaolin have garnered increasing interest due to their ability to adsorb both inorganic and organic materials.

Inattention towards wastewater treatment operations can lead to contamination of water and soil resources and, consequently, infectious and chronic diseases. Physical, chemical, and biological wastewater treatment methods are of special importance.

Moreover, given the limitation of water sources, when wastewater is treated appropriately and is compatible with environmental standards, the treated wastewater can be reused in different fields such as agriculture (Giuseppe et al., 2015).

Protection of valuable sources, like bentonite soil, and their use in the treatment of industrial wastewater are from effective solutions for improving the level of environmental cleanliness (Syafalni et al., 2013).

## **2. MATERIAL AND METHODS**

### **2.2 PURIFIED ILLITE CLAY**

A granular analysis of the soil was conducted in the Southern General Laboratory in the ouargla region with NFP, 5mai 1992 method. Organic compounds were removed by treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6%) and calcite were removed with hydrochloric acid 1mol / l. Clay minerals were then separated using sodium hexametaphosphate solution (5%) as dispersion material. In order to obtain clay minerals granules less than 2 µm in diameter, we used the Robinson pipette method.

The physical chemical characterization of the purified clay was performed by: XRD model: Panalytical, FTIR model: AFFINITY1, BET model: Micromeritics ASAP 2020 V4.03, MEB model JSM-6100 and CEC by test method 9080.

### **2.2. WASTEWATER TREATMENT**

During all the treatment operations, a volume of 600ml of the wastewater was taken as fixed. To determine the optimal treatment conditions: stirring speed (250-750) rpm, contact time (60-180min), pH (5.50-9.35), mass (0.75-2.25) g and temperature (15.60-46.30) °C, the variation of chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand after 5 days (BOD5) and suspended solids (SS) according to the parameters mentioned above have been monitored.

COD was measured by COD cuvette test model: LCK314 and LCK114 and Spectrometer model: HACH DR 3900. As for the BOD5 is measured by OXITOP-WTW-2.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE USED CLAY

The obtained results of the physico-chemical characterization of the studied clay are summarized in table 1.

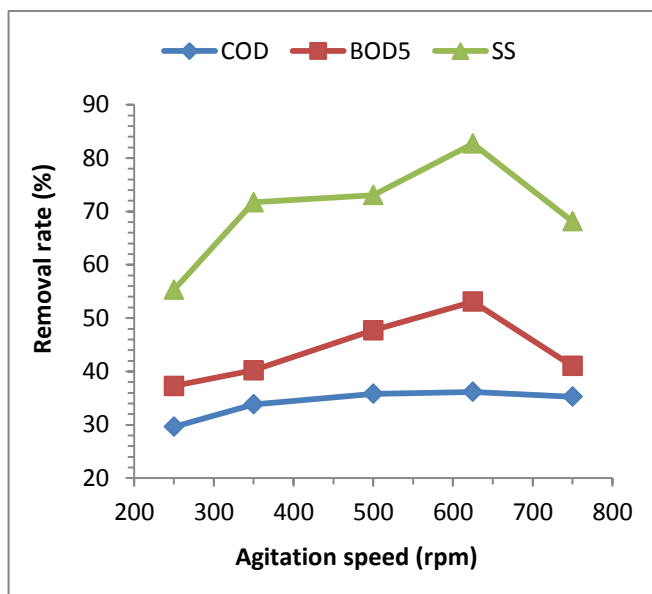
**Table 1.** Physico-chemical characteristics of the studied clay

Composition (%)	Illite	62.0
	Kaolinite	27.0
	Quartz	11.1
Isotherm type		IV
The average size of nanoparticles (Å)		541.974
BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)		110.7064
Pore volume (cc/g)		72.061
Pore size (Å)		79.3551
Cation exchange capacity (mmol/100g)		20.416

### 3.2 INFLUENTIAL PARAMETERS

#### 3.2.1 EFFECT OF STIRRING SPEED

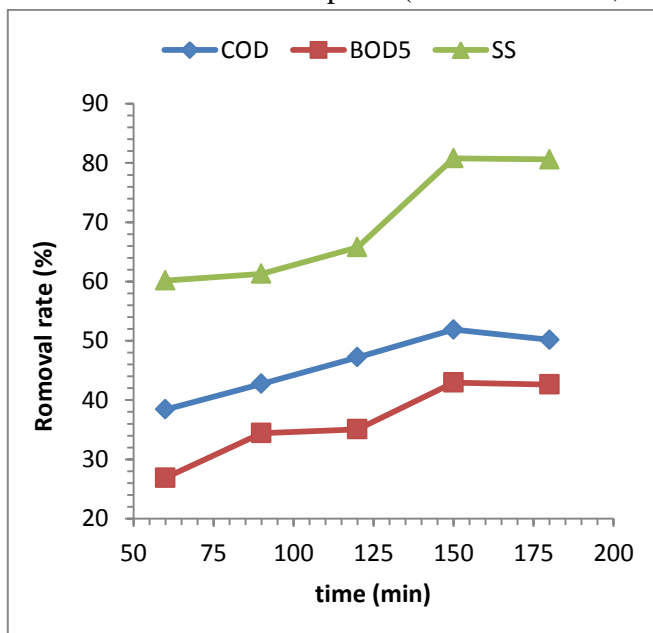
It is noteworthy that the three curves in figure 1 start to increase to a certain maximum value considering the optimal stirring speed which is 625rpm, after this value, the curves fall again. When the speed of stirring is increased, the contaminants are more likely to contact the surface of the clay and thus increase the adsorption capacity. On the other hand, the lack of adsorption is due to the increase in the speed of the stirring, which generates a resistance force that prevents the material to settle on the surface of the clay (Gordon et al., 1986; Mckay et al., 1996).



**Figure 1** Variation of COD, BOD5 and SS depending on agitation rate (pH = 6.90, T = 21.6°C, m = 0.5g)

### 3.2.2 EFFECT OF CONTACT TIME

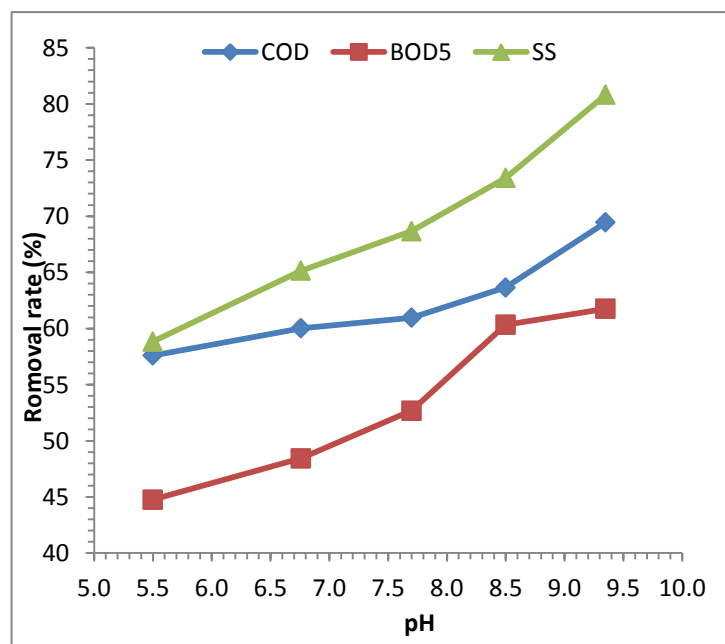
It is visible that the three curves in figure 2 increase as a function of contact time up to the maximum value which is worth 150min. After this value which is considered as the optimal time, the variation no longer takes place, the clay is completely saturated, and there is no more adsorption (Mohamed et al., 2017).



**Figure 2** Variation of COD, BOD5 and SS depending on contact time (V = 625rpm, pH = 6.66, T = 22.7°C, m = 0.5g)

### 3.2.3 EFFECT OF pH

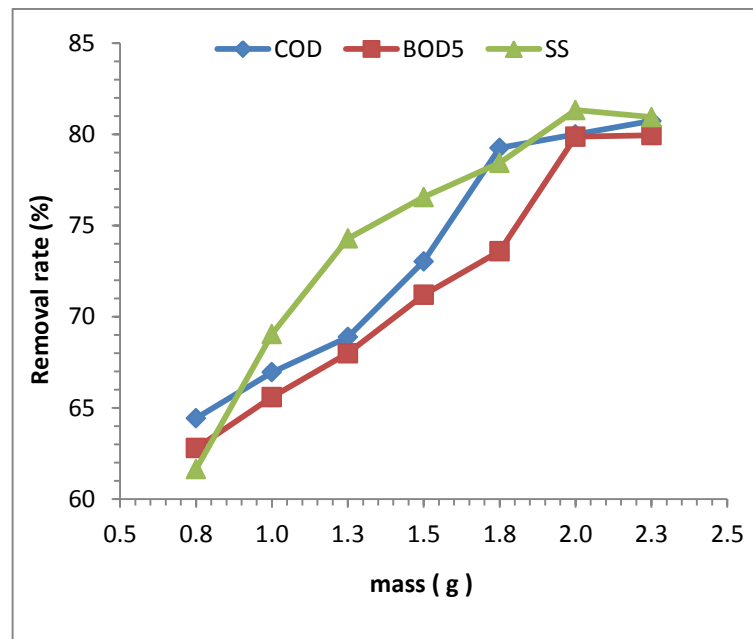
From the results of figure 3, it is noted that the rate of elimination of the studied criteria increases with the increase of pH. And as if our treated water will be intended for irrigation, and as if the latter requires a pH that does not exceed 8.5, we have chosen then optimum pH is 8.5. This phenomenon can be explained by the fact that the increase in pH ensures the negative positions on the surface of the clay, and consequently the adsorption increases (Bojemueller et al., 2001).



**Figure 3** Variation of COD, BOD5 and SS depending on pH  
(V = 625rpm, t = 150min, T = 20.30°C, m = 0.5g)

### 3.2.4 EFFECT OF MASS

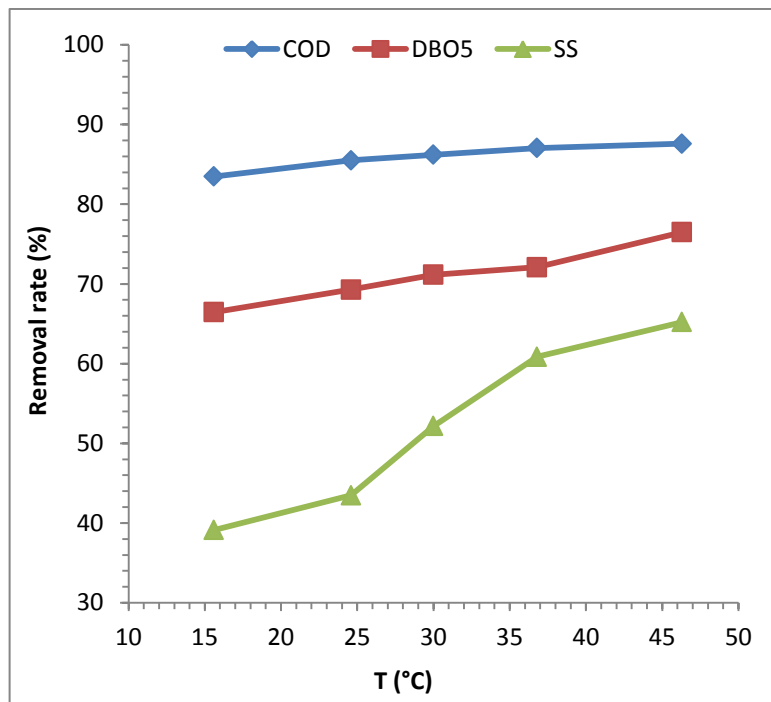
In figure 4, it is noticed that the increase of the mass improves the elimination of the pollutants until the mass 2g, from which the elimination is not significant what allows us to consider the value of the mass 2g like the optimal mass. The experimental results revealed that the rate of adsorption of organic compounds increased gradually with the increase for clay used, this is because the increase of absorbed mass provides more adsorption sites.



**Figure 4** Variation of removal rates of COD, BOD5 and SS depending on clay mass

### 3.2.5 EFFECT OF TEMPERATURE

It can be seen from figure 5 that the effect of temperature does not have a significant change on the COD and a slight change on the BOD<sub>5</sub>, whereas the temperature has a significant influence on the SS values. Temperature is another significant physico-chemical process parameter in the adsorption system. Changing the temperature can alter the dye adsorption rate while after the equilibrium has been reached it can affect the adsorption equilibrium of the adsorbent for a particular adsorbate (Cottet et al., 2014). In most of pollutant-clay mineral adsorption systems, the temperature possesses a positive effect on the uptake of solute, with the increase of temperature, the amount of pollutant adsorbed by clay also increase (Hong et al., 2009; Kurniawan et al., 2011).



**Figure 5** Variation of removal rates of COD, BOD5 and SS depending on temperature

#### 4. CONCLUSION

Clays have been utilized as an adsorbent and as an ion-exchange material for the removal of ions and organics due to their low cost, natural abundance, high adsorption capacity, and ion-exchangeable property.

The Granulometric analysis study showed that the soil contains 42% clay minerals; the latter contains mostly illite, some kaolinite and a bit of quartz, and has a specific surface area  $110.786 \text{ m}^2/\text{g}$  and has also a cation exchange capacity of  $20.416 \text{ mEq}/100\text{g}$ .

These properties enable the clay to be used for the removal of organic pollutants in significant amounts of urban wastewater. For that reason it was sought to find the optimal conditions for the removal of organic pollutants to obtain water that has standards that make it suitable for agricultural and industrial use.

By studying the factors affecting adsorption (speed of stirring, contact time, pH, clay mass and temperature) it is possible to select optimal conditions for reducing organic pollutants by adding a concentration of  $3.33 \text{ g/L}$  with an acidity of around 8.5. The operation is carried out at  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  near normal temperature and 625 rpm for 150 minutes.



These optimal conditions showed a good elimination results by reducing COD, BOD<sub>5</sub>, and SS with removal rates of 86%, 71.86%, and 52.17% respectively.

## 5. ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Water and Environmental Engineering Laboratory in the desert region at the University of Ouargla and the National Office of Sanitation in El Oued with thanks and appreciation.

## 5. REFERENCES

- Ayu, P., Gunarti, P., & Is, F. (2017). Chitosan-Modified Smectite Clay and Study on Adsorption-Desorption of Urea. *Chem. Eng. Trans.*, 56, 1645-1650. Doi: 10.3303/cet1756275.
- Bergaya, F., Theng B.K.G., & Lagaly, G. (Eds.). (2006). Handbook of Clay Science. *Developments of Clay Science*, Volume 1 Amsterdam : Elsevier.
- Bojemueller, E., Nennemann, A., & Lagaly, G. (2001). Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science*, 18(5-6), 277-284. Doi: 10.1016/j.molliq.2017.06.055.
- Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., & Debacher, N. A. (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Appl. Clay Sci.*, 95, 25-31. Doi: 10.1016/j.clay.2014.03.023.
- Erdemoglu, M., Erdemoglu, S., Sayilkan, F., Akarsud, M., Sener, S., & Sayilkan, H. (2004). Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*, 27(1-2), 41-52. Doi: 10.1016/j.clay.2003.12.005.
- Eyüp, S., & Sabeha, O. (2017). Adsorption of Pyrene from Aqueous Solutions onto Sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 14-26. Doi: 10.1346/CCMN.2016.064046.
- Fukushi, K., Sakai, H., Itono, T., Tamura, A., & Arai, S. (2014). Desorption of Intrinsic Cesium from Smectite: Inhibitive Effects of Clay Particle Organization on Cesium Desorption. *Environmental Science and Technology*, 48(18), 10743-10749.
- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. Doi: 10.1016/S0169-1317(01)00081-3.
- Giuseppe, G., Angela, L., Anna, G., Luciano, B., Luigimaria, B.,

- Grazia, D., & Emanuele, T. (2015). Treated agro-industrial wastewater irrigation of tomato crop: Effects on qualitative/quantitative characteristics of production and microbiological properties of the soil. *Agri. Water Manag.*, 149, 33-43. Doi: 10.1016/j.agwat.2014.10.016.
- Gordon, M. C., Murad, B. J., Altemimi, A. (1986). External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Res.*, 20(4), 435-442. Doi: 10.1016/0043-1354(86)90190-9.
- Guiza, S., Bagane, M., Al-Soudani, A. H., & Amore, H. B. (2004). Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay. *Ads. Sci. & Tech.*, 22(3), 245.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., & Yalçın, M. (2004). Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J. of Colloid and Inter. Sci.*, 269(2), 310-314. Doi: 10.1016/j.jcis.2003.09.004.
- Gustave, K.D., & Christian, D. (2017). Characterization and Applications of Kaolinite Robustly Grafted by an Ionic Liquid with Naphthyl Functionality. *Materials*, 10, 1006. Doi: 10.3390/ma10091006.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., & Ho, Y. S. (2009). Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 167, 630-633. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.014.
- Khan, M. R., Hegde, R. A., & Shabiimam, M. A. (2017). Adsorption of Lead by Bentonite Clay. *International Journal of Scientific Research and Management*, 5(7), 5800-5804. Doi: 10.18535/ijstrm/v5i7.02.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Ju, Y. H., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Yudha, A., & Ismadji, S. (2011). Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: Application for methylene blue removal from aqueous effluent. *Microporous Mesoporous Mater*, 142, 184-193.
- Manjushree, C., Mostafaa, M. G., Tapan, K. B., & Ananda, K. S. (2013). Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Water Res. and Industry*, 3, 11-22. Doi: 10.1016/j.wri.2013.05.002.
- Markov, M., Levine, V., Mousatov, A., & Kazatchenko, E. (2005). Elastic properties of double-porosity rocks using the differential effective medium model. *Geophysical Prospecting*, 53(5), 733-754. Doi: 10.1111/j.1365-2478.2005.00498.x.

- Mazloomi, F., & Jalali, M. (2017). Adsorption of ammonium from simulated wastewater by montmorillonite nanoclay and natural vermiculite: experimental study and simulation. *Environ. Monit. Assess.*, 189(8), 415. doi: 10.1007/s10661-017-6080-6.
- Mckay, G., El Geundi, M., & Nassar, M. M. (1996). Pore Diffusion During the Adsorption of Dyes Onto Bagasse Pith. *Proc. Safety. Env. Protec.* 74, 277-288. Doi:10.1205/095758296528635.
- Mervette, E., & Fatma, M.A. (2016). Pb(II) adsorption from aqueous solution using modified sodium montmorillonite clay: equilibrium and kinetic study. *Roum. J. of Chem.*, 61(1), 5-13.
- Mohamed, A.S., Samia, A. K., & Ahlam, A. A. (2017). Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution. *J. of Molecular Liquids*, 241, 469-477.
- Mohammad, K. U. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.*, 308, 438. Doi:10.1016/j.cej.2016.09.029.
- Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2003). Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338. Doi : 10.1002/app.11884.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. of Hazar. Mater.*, 177(1-3), 70-80. Doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- Saxena, G., Chandra, R., Bharagava, R.N. (2017). Environmental Pollution, Toxicity Profile and Treatment Approaches for Tannery Wastewater and Its Chemical Pollutants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 240, 31-69.
- Sayed, A. T., Hamid, J., & Hamid, A. (2014). Study of Morphological Characteristics of Caucasian Hackberry Irrigated with Wastewater of Kashafrud River. *Inter. J. of Sci. Res. in Env. Sci.*, 2, 389-396. Doi: 10.12983/ijres-2014-p0389-0396.
- Sun, L., Tian, C.G., Li, M.T., Meng, X.Y., Wang, L., Wang, R.H., Yin, J., & Fu, H.G. (2013). From coconut shell to porous grapheme-like nanosheets for high-power supercapacitors. *J. Mater. Chem.A*, 1, 6462-6470.
- Syafalni, S., Rohana, A., Ismail, A., & Aimi N. M. I. (2013). Wastewater treatment using bentonite, the combinations of bentonite-zeolite, bentonite-alum, and bentonite-limestone as

adsorbent and Coagulant. *Inter. J. of Env. Sci.*, 4, 379-391.

Touhtouh, D., Elfaleh, E.M., & Moujahid, Y. (2014).

Caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des sols du Saïs, Maroc. *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 2534-2539.

Zobeidi, A., Douadi, A., Kamarchou, A., Bebbi, A. A., Yazid, H. & Mahdjar, N. (2018). Effectiveness of the aerated lagoons wastewater treatment systems in arid climate: Effect of seasonal variations. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 33(2).