



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية

الأكسدة الضوئية المحثة للمحاليل المائية لمركبات الثيازين

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية التربية - جامعة القادسية
وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

هديل عبدالامير خيون

بكالوريوس علوم كيمياء

2002-2001

إشراف

أ.د.حسن عباس حبيب

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ أَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ

وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عِلْمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ

فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ

صدق الله العلي العظيم
سورة التوبة : 105

إقرار المشرف

أشهد بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم علوم الكيمياء/ كلية التربية/ جامعة القادسية ، وهي جزء من متطلبات نيل شهادة ماجستير علوم في علوم الكيمياء/الكيمياء الفيزيائية.

التوقيع :

المشرف: أ. م . د حسن عباس حبيب

التاريخ : 2013/ 6 / 13

إقرار السيد رئيس قسم الكيمياء

بناء على التوصيات المتوافرة ، أرحح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع :

الاسم: أ. م . د محمد علي مطر

رئيس لجنة الدراسات العليا

التاريخ: 2013/ 6 / 13

الإهداء

إلى سفن النجاة وبر الأمان

أهل الكساء (عليهم السلام)

إلى من افتخر بحمل اسمه

والدي..... براً واحتراماً

إلى من علمتني كيف أن العلم مقدس

والدتي إجلالاً وإكراماً (رحمها الله)

إلى من ذكره لا تفارقني

أخي فارس اسكنه الله فسيح جناته

إلى من أشد بهم أزرى وتقوى بهم عزيمتي

أخوتي وأخواتي حباً وتقديراً

إلى من شاطرني الحياة وعانت معي المعاناة

زوجتي حباً وإخلاصاً ووفاء

إلى الذين أحبوا وتمنوا لي النجاح الأهل والأصدقاء

أهدي ثمرة جهدي هذا..... حباً ووفاءً

هديل

شكر ونقماير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين محمد
واله الطيبين الطاهرين . يطيب لي وأنا اشرف على إنهاء رسالتي أن أتوجه
بخالص شكري وامتناني إلى أستاذي الفاضل والمشرف على رسالتي أ.د.
حسن عباس حبيب لاقتراحه موضوع الرسالة ولمتابعته المستمرة طيلة فترة
البحث فجزاه الله عني خير الجزاء.

ووافر الشكر والتقدير لعمادة كلية التربية والسيد رئيس قسم الكيمياء
أ.م.د. محمد علي مطر ومنتسبي قسم الكيمياء.

وفائق شكري إلى مديرية بيئة ذي قار لجهودهم في تسهيل فحص
عينات COD. كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى مؤسسة الشهداء - مديرية
شهداء ذي قار لدعمهم ذوي الشهداء. وتبقى كلمات الشكر عاجزة أمام

المساعدة التي قدمها لي زملائي طلبة الدراسات العليا .وأخيرا جزيل الشكر لكل من مد لي يد العون في إكمال البحث.

هديل



تمت دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) بوجود غاز ثنائي أكسيد الكلور (ClO_2) في إزالة الإصباع النسيجية أزور A و B و C . وكان الهدف هو تحديد الظروف المثلى في إزالة هذه الأصباغ من المحاليل المائية . قد تم إجراء جميع التجارب باستعمال مفاعل ضوئي مزود بمصدر للأشعة فوق البنفسجية وهو مصباح زئبقي واطى الضغط (LPML) Low pressure Mercury Lamp .

تضمن البحث دراسة تأثير كلاً من تركيز الصبغة ودرجة الحرارة وشدة الضوء وسرعة الغاز وزمن التشعيع على نسبة الإزالة . تحققت الإزالة التامة في فترة تشعيع قصيرة نسبياً قدرها 60 دقيقة وأسرع إزالة للون كانت عند درجة حرارة 318 كلفن . بينت النتائج أنّ نسبة الإزالة تزداد بنقصان التركيز الابتدائي للصبغة ، وكذلك تزداد بزيادة درجة الحرارة التي تسبب خفض في قيمة طاقة تنشيط التفاعل إذ وجد أن قيم طاقة التنشيط للصبغات كانت متقاربة جداً هي على النحو الآتي :

أزور A 19.470 كيلو جول/مول وأزور B 18.470 كيلو جول/مول وأزور C 20.668 كيلو

جول/مول . وقد أوضحت النتائج أيضاً أن نسبة الأزالة تزداد بزيادة شدة الضوء المستعمل وسرعة الهواء المرار . تمت دراسة حركية تفاعل إزالة الإصباع ووجد أنّ سرعة الإزالة تتبع حركيات المرتبة الأولى الكاذبة بالنسبة

لتركيز الصبغة . كذلك تمت دراسة جميع التأثيرات على الحاجة الكيميائية للأوكسجين (COD) ولوحظ أنّ نسبة إزالتها تزداد مع زيادة نسبة الإزالة للصبغات.

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
III-I	قائمة المحتويات	
III	قائمة الجداول	
VIII-IV	قائمة الأشكال	
X-IX	قائمة المختصرات والرموز	
	الفصل الأول / المقدمة	
1	مقدمة عامة	1-1
3	تلوث المياه وطرائق المعالجة	2-1
4	الطرائق الفيزيائية	1-2-1
4	الطرائق البايولوجية	2-2-1
5	الطرائق الكيميائية	3-2-1
5	عمليات الأكسدة المتقدمة	3-1
7	عمليات الأكسدة الكيميائية غير الضوئية	1-3-1
7	الأوزون	أ
8	الأوزون / بيروكسيد الهيدروجين	ب
9	نظام فنتون	ج
10	عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية	2-3-1
10	عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة	1-2-3-1
10	بيروكسيد الهيدروجين / الأشعة فوق البنفسجية	أ

11	الأوزون / الأشعة فوق البنفسجية	ب
11	الأوزون / بيروكسيد الهيدروجين / الأشعة فوق البنفسجية	ج
12	نظام فنتون الضوئي	د
12	عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية غير المتجانسة	2-2-3-1
14	ثنائي أكسيد الكلور	1-4
15	جهد التأكسد	1-4-1
16	توليد ثنائي أكسيد الكلور	2-4-1
17	تأثير الدالة الحامضية على توليد ثنائي أكسيد الكلور	3-4-1
17	تطبيقات ثنائي أكسيد الكلور	4-4-1
17	التعقيم	أ
18	السيطرة على الطعم والرائحة	ب
19	أكسدة الحديد والمنغنيز	ج
19	محاسن ومساوئ ثنائي أكسيد الكلور	5-4-1
19	المحاسن	أ
20	المساوئ	ب
20	الفعالية الحيوية وكفاءة التعقيم	6-4-1
21	مصادر الأشعة فوق البنفسجية	5-1
22	المصباح الزئبقي واطئ الضغط	1-5-1
23	المصباح الزئبقي عال الضغط	2-5-1
23	مصباح قوس الزينون	3-5-1
24	المتطلب الكيميائي والبايولوجي للأوكسجين	6-1
25	المفاعلات الضوئية	7-1
26	مراجعة الأدبيات	8-1
28	الهدف من الدراسة	9-1
الفصل الثاني / الجزء العملي		
29	الأجهزة المستعملة	1-2
29	المواد الكيميائية	2-2
30	الأصباغ المستعملة في الدراسة	3-2
31	توليد ثنائي أكسيد الكلور	4-2
32	المفاعل الضوئي	5-2
33	المصباح	6-2

34	طرائق العمل	2-7
34	تحضير المحاليل	1-7-2
34	تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) ومنحنيات المعايرة للصبغات	2-7-2
37	تشعيع محلول الصبغة	8-2
38	تأثير تركيز الصبغة	9-2
39	تأثير درجة الحرارة	10-2
39	تأثير شدة الضوء	11-2
40	تأثير سرعة سريان الغاز	12-2
41	قياس المتطلب الكيماوي للأوكسجين	13-2
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
43	تأثير تركيز الصبغة	1-3
52	تأثير درجة الحرارة	2-3
58	تأثير شدة الضوء	3-3
61	تأثير سرعة سريان الغاز	4-3
65	الانتقالات الالكترونية	5-3
الفصل الرابع / الاستنتاجات والتوصيات		
67	الاستنتاجات	4-1
68	التوصيات	4-2
69	المصادر	

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
6	قيم جهود الأختزال لبعض الكواشف	1-1

18	نتائج دراسة احتياج مسطح مائي لثنائي أوكسيد الكلور	2-1
29	الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة	1-2
29	المواد الكيميائية المستعملة	2-2
30	الخواص الفيزيائية للصبغات المستعملة	3-2

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
14	العمليات التي تحصل على سطح بلورة TiO_2	1-1
22	العلاقة بين التوزيع الطيفي لمصابيح الزئبق : الواطئ الضغط LP والعالى الضغط HP	2-1
25	مفاعل التحفيز الضوئي	3-1
26	المفاعل الضوئي المنضدي	4-1
30	الصيغة التركيبية لصبغات الأزور A و B و C	1-2
32	جهاز تحضير غاز ثاني أوكسيد الكلور	2-2
33	تركيب المفاعل الضوئي	3-2
35	طيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور A بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .	4-2
35	طيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور B بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .	5-2
36	طيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور C بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .	6-2
36	منحنى المعايرة لصبغة الأزور A عند 298 كلفن .	7-2
37	منحنى المعايرة لصبغة الأزور B عند 298 كلفن .	8-2
37	منحنى المعايرة لصبغة الأزور C عند 298 كلفن .	9-2
38	جهاز التشعيع بوجود العامل المؤكسد	10-2

41	جهاز قياس المتطلب الكيماوي للأوكسجين (COD)	11-2
43	طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة أزور A بتركيز $3 \times 10^{-5} M$ كدالة لزمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 و $T=298K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F=160 \text{ (L/h)}$.	1-3
44	تأثير زمن التشعيع في إزالة لون صبغات الأزور A و B و C بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ بوجود UV/ClO_2 عند درجة حرارة $T=298K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F=160 \text{ L/h}$.	2-3
45	تأثير تغير تركيز صبغة الأزور A على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $F=160 \text{ L/h}$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	3-3
45	تأثير تغير تركيز صبغة أزور A النسبي Ct/C_0 على زمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F=160 \text{ L/h}$.	4-3
46	العلاقة بين $\log R$ و $\log C$ لصبغة أزور A بتركيز مختلفة من $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5} M$ بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F=160 \text{ L/h}$.	5-3
47	طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة أزور B بتركيز $3 \times 10^{-5} M$ كدالة لزمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 و $T=298K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F=160 \text{ (L/h)}$.	6-3
47	طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة أزور C بتركيز $3 \times 10^{-5} M$ كدالة لزمن التشعيع بوجود ClO_2 بتركيز (250 mg/L) والأشعة فوق البنفسجية ($I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$) عند درجة حرارة $T=298K$ ، $pH=6$ و $F=160 \text{ (L/h)}$.	7-3
48	تأثير تغير تركيز صبغة الأزور B على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $F=160 \text{ L/h}$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	8-3

50	تأثير تغير تركيز صبغة ازور B النسبي Ct/Co على زمن التشيع بوجود UV/ClO ₂ عند T= 298K و I ₀ =173.711mW/cm ² و F=160 L/h	10-3
50	تأثير تغير تركيز صبغة ازور C النسبي Ct/Co على زمن التشيع بوجود UV/ClO ₂ عند T= 298K و I ₀ =173.711mW/cm ² و F=160 L/h	11-3
51	العلاقة بين log C و log R لصبغة ازور B بتركيز مختلفة من T= 298K بوجود UV/ClO ₂ 1x10 ⁻⁵ -5x10 ⁻⁵ M و I ₀ =173.711mW/cm ² و F=160 L/h	12-3
52	العلاقة بين log C و log R لصبغة ازور C بتركيز مختلفة من T= 298K بوجود UV/ClO ₂ 1x10 ⁻⁵ -5x10 ⁻⁵ M و I ₀ =173.711mW/cm ² و F=160 L/h	13-3
53	تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C _t /C ₀ على إزالة اللون لصبغة ازور A بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ مولاري و F=160 L/h و I ₀ =173.711mW/cm ²	14-3
53	تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C _t /C ₀ على إزالة اللون لصبغة ازور B بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ مولاري و F=160 L/h و I ₀ =173.711mW/cm ²	15-3
54	تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C _t /C ₀ على إزالة اللون لصبغة ازور C بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ مولاري و F=160 L/h و I ₀ =173.711mW/cm ²	16-3
54	تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور A على النسبة المئوية لازالة اللون و COD بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ M و F=160 L/h و I ₀ =173.711mW/cm ²	17-3
55	تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور B على النسبة المئوية لازالة اللون و COD بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ M و F=160 L/h و I ₀ =173.711mW/cm ²	18-3
55	تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور C على النسبة المئوية لازالة اللون و COD بوجود UV/ClO ₂ بتركيز 1x10 ⁻⁵ M و F=160 L/h	19-3

	و $I_0=173.711\text{mW/cm}^2$.	
56	معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $I_0=173.711\text{ mW/cm}^2$ و $F=160\text{L/h}$	20-3
57	معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $I_0=173.711\text{ mW/cm}^2$ و $F=160\text{L/h}$	21-3
57	معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $I_0=173.711\text{ mW/cm}^2$ و $F=160\text{L/h}$	22-3
58	تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ عند $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	23-3
59	تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ عند $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	24-3
59	تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ عند $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	25-3
60	تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 و بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	26-3
60	تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO_2 و بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	27-3
61	تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 و بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $T=298\text{ K}$ و $F=160\text{ L/h}$.	28-3
62	تأثير تغير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5}\text{M}$ و $T=298\text{ K}$ و $I_0=173.711\text{ mW/cm}^2$.	29-3

62	تأثير تغير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	30-3
63	تأثير تغير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	31-3
63	تأثير تغير سرعة الغاز على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة ازور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	32-3
64	تأثير تغير سرعة الغاز على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة ازور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	33-3
64	تأثير تغير سرعة الغاز على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة ازور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $I_0=173.711 \text{ mW/cm}^2$.	34-3
65	طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لصبغة B	35-3

قائمة الرموز و الوحدات والمختصرات

المختصر	التسمية الكاملة
AOP,s	عمليات الأوكسدة المتقدمة
UV	الأشعة فوق البنفسجية
pH	الدالة الحامضية
λ_{max}	الطول الموجي الأعظم
C_b	حزمة التوصيل
V_b	حزمة التكافؤ
E_g	طاقة فجوة الحزمة
E_a	طاقة التنشيط
AA	صبغة الأزور A
AB	صبغة الأزور B
AC	صبغة الأزور C
T	درجة الحرارة المطلقة
k	ثابت سرعة التفاعل

وحدة قياس الطول الموجي	nm
سرعة الغاز	F
شدة الضوء الساقط	I_0
الثقب الموجب	h^+
المختصر	التسمية الكاملة
COD	المتطلب الكيميائي للأوكسجين
BOD	المتطلب الحيوي للأوكسجين
TOC	الكاربون العضوي الكلي
C_t	التركيز النهائي
C_0	التركيز الابتدائي
CD	ثنائي أوكسيد الكلور
t	الزمن
L/ h	وحدة سرعة الغاز المار
mg/ L	وحدة تركيز غاز ثنائي أوكسيد الكلور
mW/cm^2	وحدة شدة الضوء
RNA	الحامض النووي الريبوزي
HP	عالي الضغط
LP	واطئ الضغط
MRDL	مستوى تعقيم الترسيبات الأعلى

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

إنَّ جميع الأنشطة البشرية تتطلب مياهًا نظيفةً والماء هو مورد متجدد ومع ذلك تجهيز العالم للماء الصالح للشرب والنظيف في تناقص تدريجي⁽¹⁾ بسبب كثرة عوامل التلوث من حولنا والتي تؤدي إلى تلوث مصادر الماء من بحار وأنهار وأبار وكذلك المياه الجوفية مما يجعلها غير صالحة للإنسان أو الحيوان أو النباتات والكائنات التي تعيش فيها⁽²⁾ , إنَّ مشكلة السيطرة على التلوث في الوقت الحاضر هي واحدة من أهم المشاكل التي يواجهها الباحثين⁽³⁾ , حيث إنَّ هنالك أكثر من 100,000 صبغة من الأصباغ المتاحة تجارياً التي تبلغ كميات إنتاجها أكثر من 700,000 طن سنوياً⁽⁴⁾ , وتشير التقديرات إلى انه يتم إطلاق 10-15% من هذه الأصباغ والنفايات السائلة خلال عملية الصباغة⁽⁵⁾ ويقدر البنك الدولي أنَّ 7-20% من تلوث المياه الصناعية يأتي من صبغ الأقمشة ومعالجتها⁽³⁾ . هذا التأثير جذب انتباه علماء البيئة والتقنيين ورجال الأعمال بسبب أبعاده الاجتماعية والاقتصادية والسياسية⁽⁶⁾ . إنَّ طبيعة التلوث الذي يصاحب الصناعة النسيجية يعزى في المقام الأول إلى توليد كميات كبيرة من المياه الصناعية بالإضافة إلى وجود تركيز عالٍ لكل من المعادن السامة والأمينات الأروماتية والحوامض والقواعد والمواد المسرطنة التي نجدها في الملوثات السائلة⁽⁷⁾ ، وهذا قد يؤدي إلى تدمير الحياة المائية ولهذا فإن التلوث بالأصباغ تعد مصدراً رئيسياً لتلوث البيئة⁽³⁾ . تتميز المياه الملوثة بلون غامق ومحتوى عالٍ من المتطلب الكيميائي للأوكسجين COD والمتطلب البايولوجي للأوكسجين BOD وقيم مختلفة من pH تتدرج ضمن مدى من 2-10⁽⁸⁾ . تتضمن الملوثات السائلة من الأصباغ الصناعية النفايات السائلة التي تطرح جراء عمليات الصباغة والطباعة أو أثناء تنظيف المعدات التي عادةً ماتحتوي على بقايا عضوية سامة ومؤثرات أخرى مثل COD , BOD و pH⁽⁹⁾ . تستعمل في الصناعات النسيجية كواشف كيميائية مختلفة في

تركيبها الكيميائي الذي يتضمن مركبات لاعضوية أو بوليمرات أو نواتج عضوية وهذا يعزى إلى تركيبها الكيميائي المعقد ، وتستخدم عدة طرائق لإزالة الألوان من المياه الملوثة⁽¹⁰⁾ . العديد من الأصباغ تكون صعبة التفكك بسبب تركيبها المعقد ومصادر إنتاجها ، وهناك العديد من الأصباغ المختلفة مثل الأصباغ الحامضية ، القاعدية ، المنتشرة وأصباغ الأزو⁽¹¹⁾ . ولأن هذه الأصباغ لها القابلية على الاحتفاظ بألوانها وصيغها التركيبية عند تعرضها لضوء الشمس فضلا عن مقاومتها للتحلل البيولوجي⁽¹²⁾ . ولهذا لا بد من وجود طرائق لإزالة التلوث ، وتقسم طرائق إزالة الملوثات إلى ثلاثة أصناف : بايولوجية وكيميائية وفيزيائية⁽¹³⁾ . الطرائق البيولوجية التقليدية للمعالجة أصبحت غير فعالة لإزالة اللون ، فعلى سبيل المثال فإن عملية المعالجة الهوائية تؤدي إلى إنتاج كميات كبيرة من الطين أو الحمأة البيولوجية ، وكذلك بالنسبة للطرائق الكيميائية التقليدية في المعالجة لأن النفايات السائلة إذا لم يتم التعامل معها بالشكل الصحيح فإنها تشكل تهديدا خطيرا لجميع الأنواع الحيوية على الأرض ، لأن تحلل هذه الملوثات في البيئة يمكن أن ينتج قدرا كبيرا من المواد السامة⁽¹⁴⁾ . هنالك العديد من الطرائق لعلاج النفايات السائلة أفضلها هو المزج بين الطرائق والتي تختلف حسب نوع وحجم النفايات ودرجة المعالجة المطلوبة⁽¹⁵⁾ . من الأمثلة على العوامل المؤكسدة المستعملة والأكثر كفاءة في معالجة المياه الملوثة هي بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) والأوزون (O_3) وعمليات الأكسدة المتقدمة التي تتضمن : UV/O_3 , UV/H_2O_2 , O_3/H_2O_2 وكاشف فنتون Fe^{2+}/H_2O_2 ⁽¹⁶⁾ . أن الطريقة المعتمدة في هذه الدراسة هي استعمال الأشعة فوق البنفسجية وثنائي أوكسيد الكلورين (UV/ClO_2) كتنقية لتكسير مجموعة من الأصباغ النسيجية وفحص ذلك مختبرياً .

2-1. تلوث المياه وطرائق المعالجة

Water Pollution and Treatment Methods

هنالك عدة أسباب لتلوث المياه منها الأسباب البلدية والصناعية والزراعية ، الأسباب البلدية ناتجة من الاستعمال المنزلي والمنشآت التجارية ، الأسباب الصناعية تختلف باختلاف الصناعات من حيث المواد الصلبة العالقة والمواد اللاعضوية والعضوية، الأسباب الزراعية وتشمل المبيدات والأسمدة والأدوية البيطرية ، هذه الأسباب جميعها تؤدي إلى تلوث عضوي ولاعضوي لمصادر المياه (17).

توجد عدة مستويات لمعالجة المياه الملوثة منها المستوى الابتدائي الذي يتم فيه التخلص من المواد العالقة والصلبة بطريقة الترشيح والترسيب ، والمستوى الثانوي من المعالجة تستخدم فيه الطرائق البايولوجية مثل البكتريا التي تقوم بأكسدة المواد العضوية وأخيراً المستوى العالي ، ويتضمن المعالجة النهائية وفيها يتم التخلص من البكتريا والفيروسات والمركبات العضوية ، وبعد معالجة المياه الملوثة يمكن إعادة استعمالها للأغراض الزراعية أو الصناعية (18) . أن طرق المعالجة التقليدية تتطلب مساحات كثيرة جدا وتتأثر بنظام تدفق مياه الصرف الصحي والاختلافات المميزة، وكذلك أن معظم التطبيقات لمعالجة مياه الصرف في صناعة الغزل والنسيج تقوم بدمج العمليات الفيزيائية أو الكيميائية مع عملية الطين المنشط لكي تحصل على التعديلات المناسبة (19).

ترتكز طرائق المعالجة في الأساس على الكفاءة والكلفة الاقتصادية وتقسم طرائق إزالة الملوثات إلى ثلاثة أصناف : بايولوجية وكيميائية وفيزيائية وإن كلاً من هذه التقنيات تمتلك مزايا فضلا عن وجود نقاط ضعف فيها (13).

1-2-1. الطرائق الفيزيائية

Physical Methods

تشمل هذه الطرائق عدة أنواع وهي ⁽²⁰⁾ : **الامتزاز Adsorption** فقد أكتسب أهمية كبيرة وهذا يعزى إلى فعاليته العالية في إزالة الملوثات وكلفته الاقتصادية الواطئة ، ويتأثر الامتزاز بالكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية ، على سبيل المثال تداخل الصبغة الماصة ومساحة السطح الماز وحجم الجزيئات ودرجة الحرارة والدالة الحامضية ضمن تراكيز محددة مع طبيعة السطح الماز والمادة المازة ، وهناك العديد من السطوح المستخدمة كمادة مازة مثل الكربون المنشط ونشارة الخشب والمخلفات الزراعية مثل قشور الذرة والرز . أما **الترسيب Sedimentation** فهي تستعمل لفصل المواد الصلبة عن محاليلها السائلة ، وفي هذه الحالة غالباً ما يتم المزج بين الطرائق الكيميائية والبايولوجية لمعالجة محاليل الأصباغ ، لإنتاج جزيئات حاوية على الصبغة ، ومن عيوب هذه الطريقة هو إنتاج الطين بكميات عالية . أما **التعويم Flotation** فهي التقنية المستعملة لفصل الرغوة ، ويتم ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني فعال شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله من المحلول عن طريق مجرى سلس من فقاعات الغاز . أما **التخثر Coagulation** فهو يحدث بسبب تأثير كهربائي على سطح القطب أو عن طريق تغير الدالة الحامضية أو إضافة مخثر . وأما طريقة **الفصل الغشائي Membrane Filtration** فهي فعالة في إزالة الملوثات من المياه الملوثة وتنتج سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة .

2-2-1. الطرائق البايولوجية

Biological Methods

المعالجة البايولوجية هي تحطيم المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية ويمكن دمجهما معاً ⁽²¹⁾ . وقد ثبت أن البكتيريا والخمائر قادرة

على إزالة الألوان من محاليل الأصباغ النسيجية⁽²²⁾، وكذلك وجد أيضاً لُواعاً قليلة من الطحالب تستطيع تحطيم أصباغ الآزو والاستفادة منها كمصدر وحيد للكربون⁽²³⁾، وبالنسبة إلى الفطريات وخصوصاً الفطر الأبيض ، وجد أنه قادر على إزالة أصباغ الآزو ، لذلك أصبحت معالجة الأصباغ بالفطريات بديلاً اقتصادياً ومن تقنيات المعالجة الحالية⁽²⁴⁾. ومع ذلك هناك العديد من الدراسات التي تبين أنّ التحلل البايولوجي قليلاً ما يحدث ، لأن الإلية الأساسية في التحلل البايولوجي هي امتصاص الكتلة الحيوية المايكروبية⁽²⁵⁾ .

3-2-1. الطرائق الكيميائية *Chemical Methods*

الأكسدة الكيميائية هي الأسلوب الأكثر استعمالاً في إزالة اللون ، ويرجع ذلك إلى سهولة تطبيقها⁽²⁶⁾. ومن أكثر العوامل المؤكسدة استعمالاً في طرائق الأكسدة التقليدية هو بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، الأوزون O_3 والكلورين Cl_2 وأكثرها شيوعاً هو بيروكسيد الهيدروجين حيث يتميز بالثبات وحذف الأصباغ من النفايات السائلة عن طريق كسر الحلقة الموجودة في جزيئات الأصباغ⁽²⁷⁾. إنّ طرائق الأكسدة التقليدية المستعملة لإزالة الشوائب مثل اللون والطعم والرائحة ، غالباً ما تكون غالية الثمن بالإضافة إلى احتمالية ظهور مشاكل ثانوية تنشأ نتيجة استعمال المواد الكيميائية ، ومع هذا فإن طرائق المعالجة الكيميائية والفيزيائية تكون أكثر فعالية من الطرائق البايولوجية في إزالة اللون لكنها تستهلك طاقة ومواد أكثر مقارنة بالطرائق البايولوجية⁽²⁸⁾. إنّ طرائق الأكسدة المتقدمة هي بديل ناجح لطرائق الأكسدة التقليدية لأنها تتميز بكفاءتها العالية في القضاء على المكونات العضوية غيرالقابلة للتحلل ولا تنتج ترسبات وكذلك لا تتطلب مواد كيميائية كثيرة لإزالة الأصباغ⁽²⁹⁾.

3-1. عمليات الأكسدة المتقدمة *Advance Oxidation Processes (AOP,s)*

تعرف عمليات الأكسدة المتقدمة على إنها مجموعة عمليات تتضمن توليد جذور الهيدروكسيل (HO^\bullet) ، والذي يتميز بكونه أقل انتقائية للهجوم ، ويتم توليده بكميات كافية لها القدرة على أكسدة غالبية المواد الكيميائية المعقدة الموجودة في المياه الملوثة⁽³⁰⁾ . جذر الهيدروكسيل يمتلك جهد أكسدة عالٍ حيث إن $E_0 = 2.8\text{eV}$ مما يجعله أقوى عامل مؤكسد بعد الفلور حيث إن $E_0 = 3.06\text{eV}$ والذي لا يمكن استعماله في معالجة مياه التلوث بسبب سميته العالية⁽³¹⁾ والجدول 1-1 يمثل جهود الأكسدة لبعض الكواشف⁽³²⁾ .

الجدول 1-1: قيم جهود الأكسدة لبعض كواشف الأكسدة .

<i>Oxidant agent</i>	<i>E° (V)</i>
<i>Fluorine (F₂)</i>	3.03
<i>Hydroxyl radical ($^\bullet OH$)</i>	2.80
<i>Atomic oxygen ($^\bullet O$)</i>	2.42
<i>Ozone (O₃)</i>	2.08
<i>Hydrogen peroxide(H₂O₂)</i>	1.78
<i>Hydroperoxyl radical (O₂H$^\bullet$)</i>	1.70
<i>Hypobromous acid (HBrO)</i>	1.59
<i>Chlorine(Cl₂)</i>	1.36
<i>Chlorine dioxide (ClO₂)</i>	1.27
<i>Bromine (Br₂)</i>	1.09
<i>Iodine (I₂)</i>	0.54

تقوم طرائق الأكسدة المتقدمة بتحويل الملوثات العضوية الذائبة إلى ثنائي أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O) ، لهذه الأسباب فإن عمليات الأكسدة المتقدمة المتضمنة توليد جذور الهيدروكسيل جذبت انتباه معظم العلماء ومطوري التكنولوجيا ، والآلية الرئيسة لعمليات الأكسدة المتقدمة يمكن أن تعرف في خطوتين (1) توليد جذور الهيدروكسيل. (2) تفاعلها مع الجزيئات (33).

تُصنف طرائق الأكسدة المتقدمة إلى مجموعتين: الأولى عمليات الأكسدة الكيميائية غير الضوئية والثانية عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية .

1-3-1. عمليات الأكسدة الكيميائية غير الضوئية

Non-Photochemical Oxidation Processes

توجد عدة طرائق لتوليد جذور الهيدروكسيل دون استعمال الضوء منها المعالجة بالأوزون أو استعمال أوزون / بيروكسيد الهيدروجين أو كاشف فنتون والتي تطبق على نطاق واسع في معالجة المياه الملوثة من المنسوجات .

Ozone أ. الأوزون

الأوزون هو عامل مؤكسد قوي ويطبق على نطاق واسع لمعالجة المياه ومياه الصرف الصحي ، ويمتلك الأوزون كفاءة عالية عند مستوى دالة حامضية عالٍ ($\text{pH} > 11$) ، ويتفاعل الأوزون بشكل عشوائي مع كل من المركبات العضوية و اللاعضوية الموجودة في وسط التفاعل (34). يتفاعل الأوزون مع المركبات الموجودة في المياه الملوثة بطريقتين مختلفتين هما الأكسدة المباشرة من خلال التفاعل بين الأوزون والمركبات الذائبة أو الأكسدة غير المباشرة التي تتضمن تفكك الأوزون ككاشف ثانوي بينما تتفاعل جذور الهيدروكسيل الرئيسية بسرعة مع الملوثات كلا التفاعلين يحدثان في نفس الوقت وتعتمد حركية التفاعل بقوة على خصائص المياه

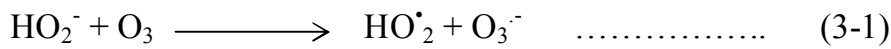
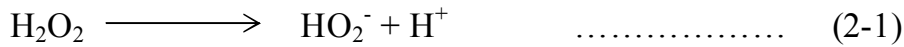
المعالجة مثل الدالة الحامضية والتركيز الابتدائي⁽³⁵⁾. يتميز الأوزون بسرعة إزالة اللون حيث لا ينتج أي منتجات سامة أو رواسب طينية ، إنَّ العيب الرئيسي للأوزون هو عمر النصف القصير له والذي يبلغ (20) دقيقة ويتأثر أيضا بالأملح والدالة الحامضية وكذلك درجة الحرارة التي تؤثر على استقرار الأوزون⁽³⁶⁾. إنَّ التفاعل بين ايون الهيدروكسيل والأوزون يؤدي إلى تكوين جذر سوهر أوكسيد أنيون (O_2^{\bullet}) وجذر هيدروبيروكسيل (HO_2^{\bullet}) ، وعن طريق التفاعل بين الأوزون وجذر (O_2^{\bullet}) يؤدي إلى تكوين جذر الاوزونيد أنيون (O_3^{\bullet}) الذي يتفكك مباشرة ويعطي جذر الهيدروكسيل ، تنتج جزيئات الأوزون الثلاثة جذري هيدروكسيل⁽³⁷⁾.



ب. أوزون / بيرو كسيد الهيدروجين (H_2O_2/O_3)

Ozone/ Hydrogen Peroxide (O_3/H_2O_2)

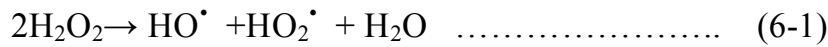
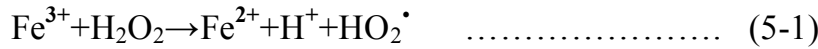
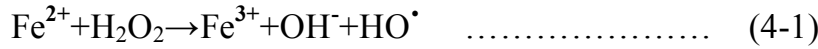
يستعمل مزيج من بيرو كسيد الهيدروجين والأوزون لإزالة الملوثات التي يصعب أكسدتها والتي تستهلك كميات كبيرة من العامل المؤكسد وبسبب التكلفة العالية لتوليد الأوزون فإن هذا المزيج جعل هذه العملية مجدية اقتصاديا⁽³⁸⁾. أن قدرة الأوزون على أكسدة العديد من الملوثات يتم عن طريق الهجوم المباشر على مختلف الأواصر مثل ($C=C$) والحلقات الاروماتية ، وبوجود بيرو كسيد الهيدروجين الذي يعمل على تحسين توليد جذور عالية الفعالية هي جذور الهيدروكسيل ، إنَّ إضافة بيرو كسيد الهيدروجين إلى الأوزون يزيد من سرعة تفكك الأوزون ومن ثم زيادة في تكوين جذور الهيدروكسيل⁽³⁹⁾.



إن تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع الأوزون يكون بطيئاً جداً في الأوساط الحامضية القوية ، ولكن عندما تكون قيم الدالة الحامضية أكبر من 5 فإن سرعة تفكك الأوزون تكون عالية بإضافة بيروكسيد الهيدروجين ، ونتيجة لذلك ، تزداد سرعة تفكك الأوزون مع زيادة الدالة الحامضية للمحلول⁽⁴⁰⁾.

ج. نظام فنتون (H_2O_2 / Fe^{2+}) *Fenton System*

يتضمن تفاعل فنتون وجود أيون الحديدوز (عامل مساعد) مع بيروكسيد الهيدروجين (عامل مؤكسد) ويعد كاشف فنتون عاملاً مؤكسداً قوياً للملوثات العضوية⁽⁴¹⁾. تتضمن آلية التفاعل كيفية توليد الجذور بالتفكك المحفز لبيروكسيد الهيدروجين بالأوساط الحامضية ، وبوجود أيون الحديديك يتفكك بيروكسيد الهيدروجين ، فيعطي جذور الهيدروكسيل كما في المعادلات التالية⁽⁴²⁾.



ويستعمل نظام فنتون في معالجة المياه الملوثة كثيراً ، وذلك لإن الحديد عنصر وفير للغاية وغير سام بالإضافة إلى أن بيروكسيد الهيدروجين من السهل التعامل معه وغير ضار بيئياً⁽⁴³⁾. وعندما تكون قيم الدالة الحامضية اقل من 4 فإن أيون الحديدوز يُفكك مباشرة بيروكسيد الهيدروجين ويعطي جذر الهيدروكسيل ، ولهذه الجذور القابلية على مهاجمة الملوثات العضوية الموجودة في الماء للحصول على معادلة تامة بالتحول إلى ثنائي أوكسيد الكربون وماء أما إذا كانت قيم الدالة الحامضية أكبر من 4 فإن أيون الحديدوز يتحول إلى أيون الحديديك بسهولة فتنتج معقدات هيدروكسيد الحديديك ، ويكون بيروكسيد الهيدروجين غير مستقر في الأوساط القاعدية ويتفكك بسهولة⁽⁴⁴⁾.

2-3-1. عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية

Photochemical Oxidation Processes

1-2-3-1. عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة

Homogeneous Photochemical Oxidation Processes

أ. بيروكسيد الهيدروجين/الأشعة فوق البنفسجية (UV/ H₂O₂)

Hydrogen Peroxide/Ultraviolet (H₂O₂/UV)

تعتمد هذه الطريقة على التحلل الضوئي المباشر لجزيئة بيروكسيد الهيدروجين

بوساطة الأشعة فوق البنفسجية ضمن طول موجي 200-300 نانومتر حيث تقوم أشعة UV

بشطر أصرة O-O في البيروكسيد وتوليد جذر الهيدروكسيل الذي يقوم بالتفاعل مع الملوثات

العضوية ، كما موضح في المعادلات أدناه⁽⁴⁵⁾ .



إنّ مصابيح بخار الزئبق الواطئة ، المتوسطة والعالية الضغط تكون مناسبة لهذا التطبيق

بسبب قابلية الانبعاث المميزة لها ضمن الطول الموجي 220-260 نانومتر التي هي حزمة

الامتصاص الأولى لبيروكسيد الهيدروجين ، وأنّ التراكيز العالية من H₂O₂ يجعل عملية

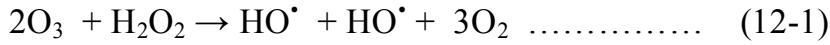
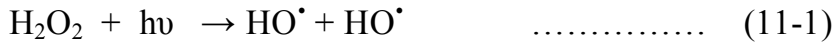
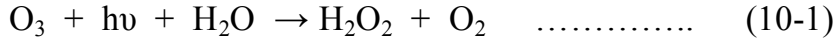
UV/H₂O₂ اقل فعالية ، وكذلك هنالك بعض العوامل التي تؤثر على إنتاج بيروكسيد

الهيدروجين لجذور الهيدروكسيل مثل درجة الحرارة والذالة الحامضية للمحلول وكذلك تركيز

H₂O₂⁽⁴⁶⁾ .

ب. الأوزون/ الأشعة فوق البنفسجية (UV/O₃) *Ozone/Ultraviolet*

إنَّ عملية التحلل الضوئي للأوزون في الماء بوجود الأشعة فوق البنفسجية يكون ضمن مدى 200-280 نانومتر ويمكن أن يؤدي إلى توليد بيروكسيد الهيدروجين ، إنَّ جذر الهيدروكسيل (HO[•]) يمكن أن يتولد عبر بيروكسيد الهيدروجين المنتج بتأثير الأشعة فوق البنفسجية أو الأوزون كما موضح بالمعادلات الآتية :



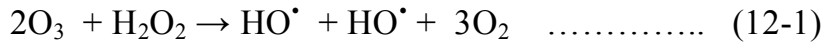
هنالك العديد من المتغيرات التي تؤثر في كفاءة النظام مثل الدالة الحامضية ودرجة

الحرارة والتعكر وكثافة الأشعة فوق البنفسجية ونوع الملوث يؤثر في كفاءة النظام (47).

ج. الأوزون/بيروكسيد الهيدروجين/ الأشعة فوق البنفسجية

Ozone/Hydrogen Peroxide/ Ultraviolet (O₃/H₂O₂/UV)

تعدُّ هذه الطريقة الأكثر تأثيراً وقوة والتي يمكن أن توفر الإزالة الكاملة والسريعة لمعظم الملوثات (48). إنَّ فعالية عمليات الأوزون / بيروكسيد الهيدروجين / الأشعة فوق البنفسجية تكون في مستوى عالٍ عند إضافة بيروكسيد الهيدروجين ، إنَّ الإلية القصيرة والرئيسية لعمليات O₃/H₂O₂/UV موضحة في المعادلة أدناه (49).



د. نظام فنتون الضوئي *Photo-Fenton System*

إنَّ مزج نظام فنتون مع الأشعة فوق البنفسجية يسمى بتفاعل فنتون الضوئي الذي يُستعمل لتحسين كفاءة كاشف فنتون (50). إنَّ تفاعل فنتون الضوئي يكون أسرع في إزالة المواد

الملوثة مقارنة بعمليات فنتون التقليدية ، وتفضل هذه العملية لأنه يمكن إن تتم بواسطة طاقة منخفضة من الضوء وكذلك كلفتها الواطئة⁽⁵¹⁾ ويُستعمل تفاعل فنتون الضوئي في تجزئة كثير من المبيدات والمواد الكيماوية الضارة والأصباغ وكذلك يُستعمل في معالجة كثير من الأنسجة الملوثة وفضلات مصانع الورق والأدوية⁽⁵²⁾. وقد وجد أن تفاعلات فنتون تكون على شكل تفاعلات متسلسلة حيث تعتمد مسارات هذه التفاعلات على تركيز المواد المتفاعلة⁽⁵³⁾. إن العوامل المؤثرة على حدوث تفاعلات فنتون هي الدالة الحامضية للمحلول ، تركيز ايون الحديدوز ، تركيز بيروكسيد الهيدروجين والتركيز الابتدائي للملوثات والايونات الأخرى الموجودة في المحلول وزمن التفاعل ، ومن المرجح إن تحدث أكسدة المركبات العضوية في تفاعل فنتون في عدة خطوات⁽⁵⁴⁾:

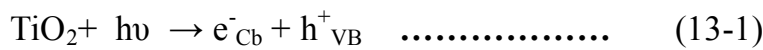
- 1- توليد جذور (HO^\bullet) وتفاعله مع المركبات العضوية المؤكسدة .
- 2- العمل المباشر لبيروكسيد الهيدروجين نحو الملوثات ،تفاعل Fe^{3+} مع H_2O_2 مما يؤدي إلى إعادة توليد ايونات Fe^{2+} وتشكيل جذور الهيدروبيروكسيل (2HO^\bullet) .
- 3- اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} بواسطة HO_2^\bullet .

1-2-3-2. عمليات الأكسدة الكيمائية الضوئية غير المتجانسة

Heterogeneous Photochemical Oxidation Processes

إن عمليات الأكسدة الكيمائية الضوئية غير المتجانسة المستخدمة بشكل واسع هي عمليات أكسدة كيمائية ضوئية تستعمل بها أشباه الموصلات ، وتتميز أشباه الموصلات بوجود حزمتي طاقة منفصلتين : حزمة التكافؤ (*Valance Band (VB)* ذات الطاقة الواطئة وحزمة التوصيل (*Conduction Band (CB)* ذات الطاقة العالية ، كل حزمة تتألف من مستوى طاقة طيفي يمكن أن تستقر فيه الإلكترونات ، إن المسافة الفاصلة بين مستويات الطاقة لكل حزمة

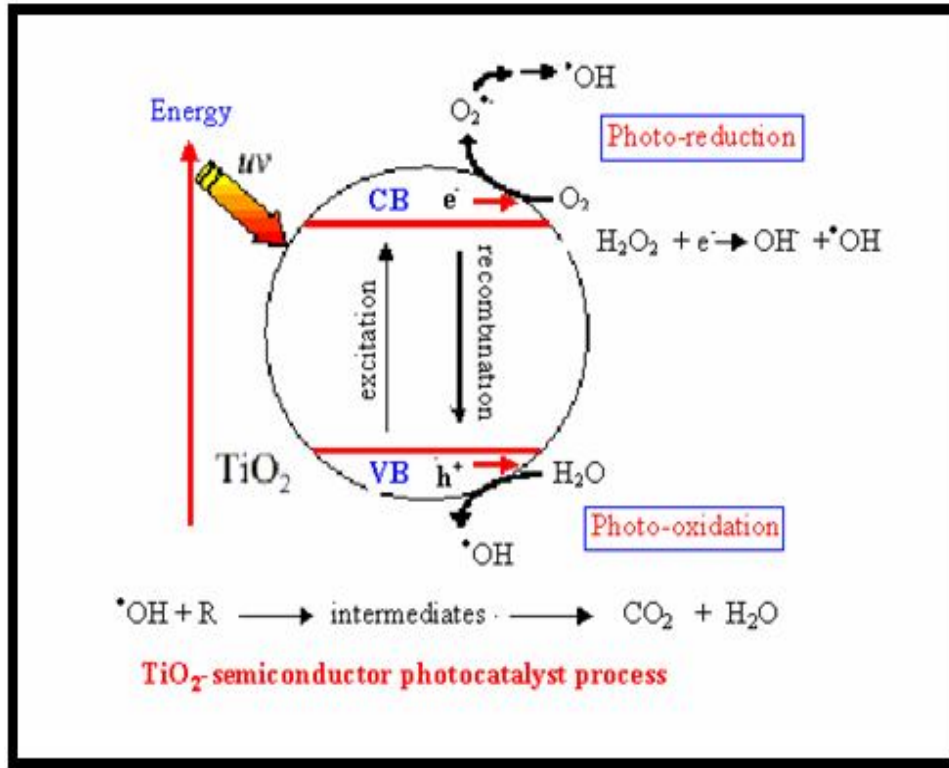
طاقة تكون قليلةً لهذا فهي تشكل طيفا مستمرا ، وتدعى المسافة الفاصلة بين حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ فجوة الحزمة (*Band Gap*) وهي تتألف من مستويات طاقة لا يمكن أن تستقر فيها الإلكترونات⁽⁵⁵⁾. وتحدث الإثارة الالكترونية عند تسليط ضوء بتردد أعلى أو مساوٍ لطاقة فجوة الحزمة ، فيحدث انتقال للإلكترونات من حزمة التكافؤ التي تحتوي على أوربيبتالات ترابطية إلى حزمة التوصيل التي تحتوي على أوربيبتالات غير ترابطية ينتقل الإلكترون المحتث بالضوء (e-) تاركا فراغاً يدعى بالنقب الموجب (h^+)⁽⁵⁶⁾. ويمكن لأشباه الموصلات أن تستعمل في التطبيقات البيئية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 وأوكسيد الزنك ZnO ، وقد أظهر TiO_2 فعالية عالية في تفاعلاته بوجود الأشعة فوق البنفسجية وازدادت استعمالاته في تجارب الأكسدة الضوئية المحفزة وذلك بسبب توفره ورخص ثمنه وعدم سميته ويظهر ثباتية كيميائية عالية أدت إلى تحول المواد العضوية إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء⁽⁵⁷⁾. ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 يوجد بثلاثة صيغ بلورية هي الروتايل (*Rutile*) ، الانتيز (*Anatase*) والبروكايت (*Brookite*) ، إن ثنائي أكسيد التيتانيوم المحفز ضوئياً هو شبه موصل ذو فجوة حزمة واسعة تبلغ 3.2 eV وهو يستعمل بنجاح كمحفز ضوئي في معالجة الملوثات العضوية وتعد الأصباغ العضوية من أفضل المتحسسات الضوئية المستعملة في عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس ، وعند امتصاص أشعة UV من قبل TiO_2 تتولد جذور الهيدروكسيل نتيجة لتولد الإلكترونات والنقوب ، الكترولونات الحزمة المتولدة تتداخل مع سطح امتصاص جزيئة الأوكسجين مولدة جذور أنيون السوبر اوكسايد (O_2^-) *Superoxide Radical Anion* بينما النقوب الموجبة تتداخل مع الماء لتكوين جذور الهيدروكسيل (HO^*) كما موضح بالميكانيكية الأتية⁽⁵⁸⁾ :





والعمليات التي تحدث على سطح بلورة ثنائي أكسيد التيتانيوم موضحة بالشكل (1)-1-

(1)(58).



الشكل 1-1 : العمليات التي تحصل على سطح بلورة TiO_2 .

وتعود أهمية التحفيز الضوئي إلى كونها عملية تحدث بوجود أوكسجين الغلاف الجوي كمؤكسد ضمن شروط محددة ويطلق عليها غير متجانسة ، لأنها تستخدم في اغلب الحالات⁽⁷⁷⁾.

4-1. ثنائي أكسيد الكلور (*Chlorine Dioxide (CD)*)

استعمل ثنائي أكسيد الكلور منذ بداية القرن العشرين ، لأول مرة في منتج

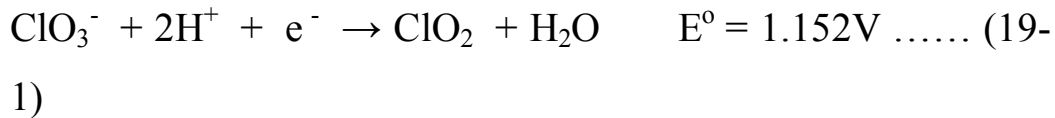
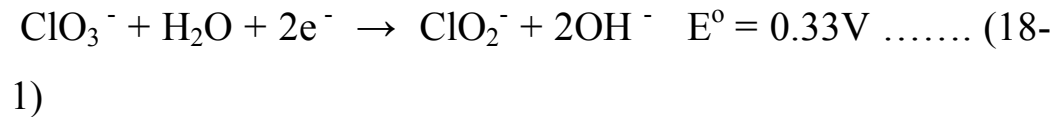
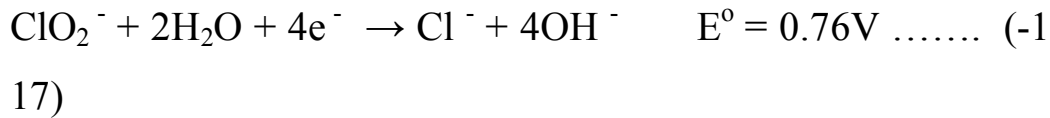
صحي في مدينة اوستند في بلجيكا ، وكان يعرف بأنه معقم قوي للماء . وفي عام 1950، قُدم بصورة أكثر عموما بوصفه مطهر للماء الصالح للشرب، وتقريباً فإنَّ هناك نحو 700 إلى 900 من أنظمة معالجة الماء تستعمل ثنائي أكسيد الكلور لمعالجة المياه الصالحة للشرب⁽⁶⁰⁾ .

1-4-1. جهد التأكسد Oxidation

ثنائي أكسيد الكلور هو مركب متعادل حالة الأكسدة للكلور هي +4 ، وهو مركب فعال جداً ويحرر الجذر الحر حتى في المحاليل المائية المخففة ، وعند التراكيز العالية يتفاعل بقوة مع العوامل المختزلة ومع ذلك ، فإنه مستقر في المحاليل المخففة عندما يكون في حاوية مغلقة بغياب الضوء⁽⁶¹⁾ . وظيفياً ClO_2 عامل مؤكسد انتقائي جداً بسبب إتيته السريعة في نقل إلكترون واحد حيث يختزل إلى أيون الكلورايت (ClO_2^-) والذي سوف يكون موجوباً بصورة رئيسية في مياه الشرب⁽⁶²⁾ .



وهناك بعض تفاعلات أنصاف الخلايا المهمة :



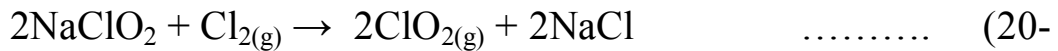
في ماء الشرب أيون الكلورايت هو المنتج النهائي في التفاعل ، ونسبة تحول ثنائي أكسيد الكلور إلى أيون الكلورايت (ClO_2^-) هي من 50-70% وحوالي 30% هو المتحول إلى

أيون الكلورات (ClO_3^-) وأيون الكلوريد (Cl^-)⁽⁶³⁾. وواحدة من أهم الخواص الفيزيائية المهمة لثنائي أكسيد الكلور هي ذوبانيتهُ العالية في الماء وخصوصاً في المياه الباردة ، وعلى النقيض يتحلل غاز الكلور في الماء بينما ثنائي أكسيد الكلور لا يتحلل في الماء ، وذوبانية في الماء أكثر بعشر مرات من ذوبانية الكلور فوق 11م° ، ولكن هو قابل للتبخر بشدة ويمكن إزالته بسهولة من المحلول المائي المخفف بأقل تهوية أو بإعادة كربنته باستخدام غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 ⁽⁶⁴⁾. فوق 11م° فإن الجذر الحر يتواجد بالشكل الغازي ، وهذه الخاصية قد تؤثر على فعالية ثنائي أكسيد الكلور عند مزج المحاليل معاً ، وفي هذه الحالة الجذر الحر يتفاعل ببطء مع الماء وسرعة التفاعل تكون اقل من 7-10 مليون مرة من سرعة التحلل لغاز الكلور⁽⁶⁵⁾. لا يمكن أن يتم ضغط ثنائي أكسيد الكلور أو خزنه تجارياً على شكل غاز بسبب القابلية الانفجارية له تحت الضغط ، ولهذا لا يمكن شحنه ، ويعتبر ثنائي أكسيد الكلور مادة متفجرة في التراكيز العالية والتي تتجاوز 10% من حجمه في الهواء ، وأن درجة حرارة اشتعاله تصل إلى نحو 130°C⁽⁶⁶⁾.

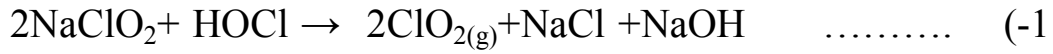
Generation of CD

2-4-1. توليد ثنائي أكسيد الكلور

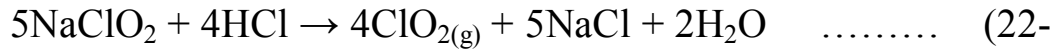
في تطبيقات الماء الصالح للشرب ، ثنائي أكسيد الكلور يتم توليده من محاليل كلوريت الصوديوم (NaClO_2) وأن تفاعلات التوليد الرئيسية معروفة منذ زمن بعيد ، ويمكن أن يتشكل ثنائي أكسيد الكلور عبر تفاعل كلوريت الصوديوم مع غاز الكلور (Cl_2) أو حامض الهيپوكلوروز (HOCl) أو حامض الهيپوكلوريك (HCl)⁽⁶⁵⁾.



1)



21)

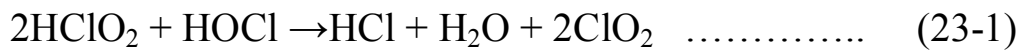


1)

3-4-1. تأثير الدالة الحامضية على توليد ثنائي أوكسيد الكلور

pH Effect on CD Generation

عند تشكيل حامض الهيپوكلوروز فإن أحد النواتج الثانوية عند تفاعله مع كلوريت الصوديوم في المحلول هو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ، ولأن هيدروكسيد الصوديوم هو مثبت معروف إلى كلوريت الصوديوم المادة الأولية ، فإن قيمة الدالة الحامضية في المزيج يمكن أن تكون عالية ، القيمة العالية من الدالة الحامضية تبطئ تشكيل ثنائي أوكسيد الكلور وتدفع إلى تفاعلات تكوين أيون الكلورات (ClO_3^-) الفعالة ، وهي العملية نفسها التي تتفاعل فيها أيونات الكلورايت (ClO_2^-) والهيپوكلوريت (ClO^-) في الماء الصالح للشرب لتكوين أيون الكلورات، وفي كل محاليل الكلور المائية منخفضة الدالة الحامضية فإن حامض الكلوروز (وليس أيونات الكلورات) يمكن أن تتأكسد مباشرة إلى ثنائي أوكسيد الكلور كما مبين في التفاعل (23-1) ، وهذا يبين أنه عند الدالة الحامضية المنخفضة غاز الكلور "يتفكك" في الماء عند التراكيز العالية ، ومن ثم تسمح للتفاعل (20-1) بالتواصل⁽⁶¹⁾ .



Application of CD

4-4-1. تطبيقات ثنائي أوكسيد الكلور

أ. التعقيم

Disinfection

قبل أن يتم اختيار ثنائي أوكسيد الكلور كمعقم أولي ، فإنّ دراسة حاجة المصدر المائي للمؤكسد يجب معرفتها من حيث التغيرات الفصلية في نوعية الماء ودرجة الحرارة ، والجدول 1-2 يبين النتائج النموذجية لنموذج فردي في دراسة احتياج مصدر مائي سطحي ، أن مستوى تعقيم الترسيبات الأعلى (*MRDL*) لثنائي أوكسيد الكلور هو 0.8 ملغم \ لتر ، وأنّ مستوى الكلور الأعلى *Maximum Chlorine Level (MCL)* هو 1.0 ملغم \ لتر في منتجات التعقيم (67) .

الجدول 1-2: نتائج دراسة احتياج مسطح مائي لثنائي أوكسيد الكلور

ClO_3^- mg/L	ClO_2^- mg/L	ClO_2 mg/L	Time min.	Dose mg/L
0.05	0.76	0.47	3	1.4
0.06	0.98	0.30	10	
0.07	1.08	0.23	20	
0.07	1.11	0.16	40	
0.07	1.11	0.11	60	

Taste and Odor Control

ب. السيطرة على الطعم والرائحة

التطبيق الشائع لثنائي أوكسيد الكلور في معالجة الماء الصالح للشرب هو السيطرة على الطعم والرائحة المقترنة بالطحالب والعشب المتعفن ، وهو أيضا فعال في القضاء

على الطعم والرائحة الناتجة من المركبات الفينولية ، وأنّ الموقع المفضل لتطبيق ثنائي أكسيد الكلور لإزالة الرائحة سوف يعتمد على نوعية الماء الخام وإلى أسباب أخرى بالإضافة إلى ثنائي أكسيد الكلور ، في معامل المعالجة التقليدية ، يفضل إضافة ثنائي أكسيد الكلور عند نهاية حوض الترسيب أو ما تلاها ، إما إذا كان تعكر الماء الخام منخفضاً فإنه يضاف ثنائي أكسيد الكلور في بداية المعمل لأن ثنائي أكسيد الكلور يكون فعال في السيطرة على نمو الطحالب في أحواض التكتلات والترسبات المتعرضة لضوء الشمس ، وربما هذه التطبيقات تكون خلال فترات الظلام أكثر نجاحاً بسبب السيطرة على الطحالب (67) .

ج. أكسدة الحديد والمنغنيز *Oxidation of Iron and Manganese*

يمكن أن يستعمل ثنائي أكسيد الكلور في أكسدة الحديد والمنغنيز حيث يتفاعل مع الأشكال الذائبة للحديد والمنغنيز ليشكل رواسب يمكن إزالتها من خلال التكتلات والفلترة ، ويختزل ثنائي أكسيد الكلور إلى أيون الكلورايت في هذا التفاعل ويتطلب إلى حوالي 1.2 ملغم \ لتر من ثنائي أكسيد الكلور لإزالة 1.0 ملغم \ لتر من الحديد ويتطلب 2.5 ملغم \ لتر من ثنائي أكسيد الكلور لإزالة 1.0 ملغم \ لتر من المنغنيز ، يمكن أن يضاف أيون الحديدوز مسبقاً لتخفيض أيون الكلورايت كيميائياً ويحسن عملية التكتل (68).

1-4-5. محاسن ومساوئ ثنائي أكسيد الكلور

Advantages and Disadvantage of CD

أ. المحاسن (69)

Advantages

1. ثنائي أكسيد الكلور أكثر فعالية من الكلور .
2. ثنائي أكسيد الكلور يؤكسد الحديد والمنغنيز والكبريتيدات .

3.يسيطر على الطعم والرائحة الناتج من الطحالب والتعفن النباتي ، وكذلك مركبات الفينول

4. يمكن إنتاج ثنائي أكسيد الكلور بسهولة .

5. لانتأثر الخصائص الإحيائية بالدالة الحامضية .

Disadvantages

ب. المساوي (70)

1. يؤدي استعمال ثنائي أكسيد الكلور إلى توليد نواتج ثانوية من الكلورايت والكلورات

السامة.

2. الكلفة العالية لاستعمال ثنائي أكسيد الكلور نتيجة التدريب والنمذجة والفحص المختبري

3. ثنائي أكسيد الكلور غير مستقر يتفكك تحت أشعة الشمس .

4. يتم توليد ثنائي أكسيد الكلور موقعاً ولا يمكن خزنه تحت الضغط .

1-4-6. الفعالية الحيوية وكفاءة التعقيم

Bio Activation and Disinfection Efficiency

أن الضرر الفيزيائي المجل في الخلايا البكتيرية أو الققيصات الفيروسية لا يمكن

أن يلاحظ في الترايز الواطنة من ثنائي أكسيد الكلور المستعمل في تعقيم الماء الصالح

للشرب، علماً أن ثنائي أكسيد الكلور يكون مفضل على غاز الكلور والمعقات الأخرى في

تعقيم الماء وكذلك هو مؤكسد قوي ، لكن آلية التعقيم غير واضحة والتي يبدو أنها تختلف حسب نوع الأحياء الدقيقة⁽⁷¹⁾. إنَّ التفاعل الكيميائي بين ثنائي أكسيد الكلور والجزيئات الحيوية (البكتريا والفيروسات) يتم وفقا للآليات الآتية :-

آلية التعقيم الأولى : يتفاعل ثنائي أكسيد الكلور بسهولة مع الأحماض الامينية Tyrosine و Tryptophan, Cysteine التي تدخل في تركيب بروتينات القفيصات الفيروسية ولكن ليس مع Ribo Nucliec Acid (RNA) وهذا يؤدي بدوره إلى تثبيط الفيروسات بواسطة تغير بروتينات القفيصات الفايروسية بالإضافة إلى أنَّ ثنائي أكسيد الكلور يتفاعل مع الأحماض الدهنية الحرة⁽⁷²⁾.

آلية التعقيم الثانية : ركزت هذه الآلية على تأثير ثنائي أكسيد الكلور على الوظائف الفسيولوجية ، لأن ثنائي أكسيد الكلور يعرقل نفاذية الأغشية الخارجية⁽⁶³⁾ ، حيث وجد أنَّ الأغشية البروتينية والدهون تتأثر بثنائي أكسيد الكلور بما فيه الكفاية لزيادة النفاذية مما يؤدي إلى تثبيط الجزيئات الحيوية⁽⁷²⁾ .

5-1. مصادر الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet Radiation Sources

الأشعة فوق البنفسجية (UV) هي أشعة كهرومغناطيسي تنتشر ضمن مدى يتراوح ما بين 100-400 نانوميتر، وتُستعمل معظم مصابيح UV في معالجة المياه الملوثة عند الطول الموجي 254 نانوميتر ، لأنَّ هذه الأشعة تمتص من قبل المياه وتحدث عملية أكسدة عالية الفعالية للملوثات الموجودة في الماء⁽⁷³⁾ . تنقسم منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى أربعة مناطق : المنطقة المفرغة وتقع أطوالها الموجية ما بين 100-200 نانوميتر ، منطقة الأشعة قصيرة المد (UV-C) وتتراوح أطوالها الموجية بين 200-280 نانوميتر ،

منطقة متوسطة المدى (UV-B) وتقع أطوالها ما بين 280-315 نانومتر والمنطقة طويلة المدى (UV-A) وتقع أطوالها الموجية ما بين 315-400 نانومتر⁽⁵²⁾.

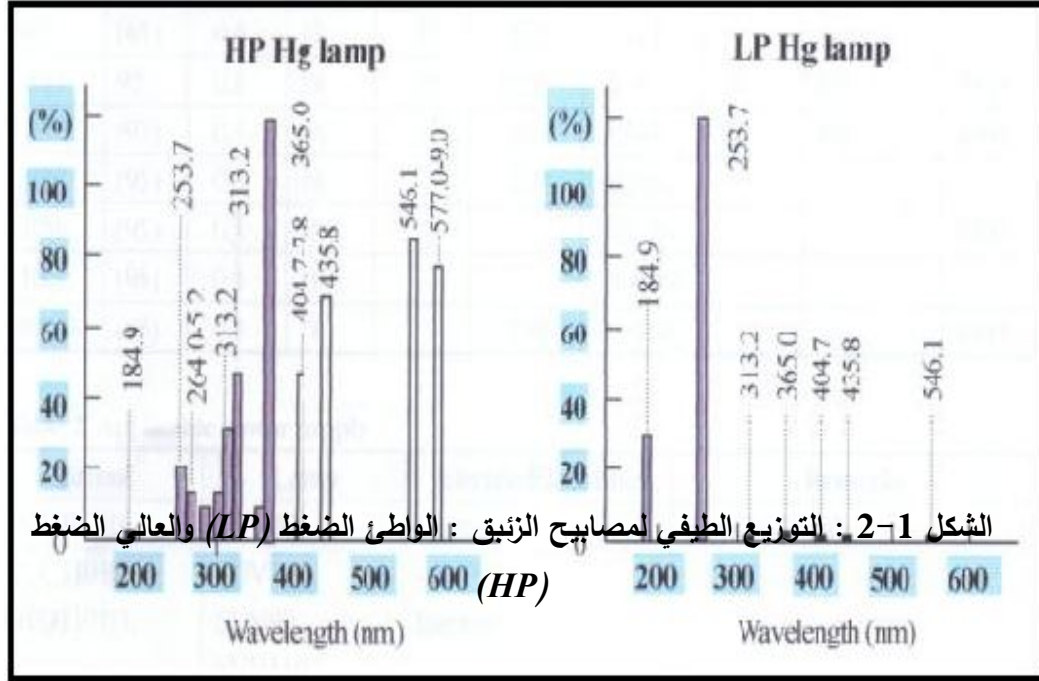
هنالك نوعان من مصابيح الأشعة فوق البنفسجية المستخدمة على نطاق واسع في

تطبيقات معالجة المياه وهي المصباح الزئبقي ذو الضغط الواطئ *Low Pressure Mercury*

Lamp(LP) والمصباح الزئبقي ذو الضغط العال *High Pressure Mercury*

Lamp(HP)⁽⁷⁴⁾. الشكل (1-2) يبين التوزيع الطيفي لمصابيح الزئبق : الواطئ الضغط والعال

الضغط⁽⁷⁵⁾.



الشكل 1-2 : التوزيع الطيفي لمصابيح الزئبق : الواطئ الضغط (LP) والعال الضغط (HP)

1-5-1. المصباح الزئبقي واطئ الضغط

Low-Pressure Mercury Lamp

وهو مصدر كفاء للأشعة فوق البنفسجية قصيرة الطول الموجي ويتميز هذا

المصباح بثبات شدة الأشعة المتولدة أثناء التشعيع والعمر الطويل الذي يتراوح ما بين 6000-

10,000 ساعة⁽⁷⁶⁾. ويصنف هذا المصباح في مجموعة مصابيح الفلورة والمصابيح القاتلة

للجراثيم، أما عيوبه فهي انخفاض كفاءة التحلل الضوئي المباشر لبعض الملوثات ويلزم مزيد من

المصابيح لنفس الخدمة وارتفاع التكلفة المحتملة للتخلص من المصابيح المستخدمة⁽⁷⁷⁾. يستعمل هذا المصباح في التنظيف وتعديل بعض السطوح وفي توليد الأوزون وتفككه⁽⁷⁸⁾.

2-5-1. المصباح الزئبقي عال الضغط

High-Pressure Mercury Lamp

يتألف هذا النوع من المصابيح من أنبوب قوسي حلقي مصنوع من الكوارتز موجود ضمن غطاء أو بصلة خارجية مصنوع من الزجاج . يصنع الأنبوب القوسي من الكوارتز لمقاومة الحرارة العالية عندما يجهز بقدرة طبيعية مقاسة بالواط . يختلف الضغط لهذا المصباح مع كمية القدرة المجهزه معتمداً على بعد أنبوية القوس والفولتية المستعملة وعوامل آلية أخرى . تتطلب كفاءة عمل المصباح بقاء درجة حرارة الأنبوب القوسي عالية ولهذا السبب تكون مرتبطة مع بصلة خارجية مصنوعة من الزجاج المقاوم للحرارة الذي يجعل الأنبوب القوسي أقل خضوعية للحرارة المحيطة⁽⁷⁹⁾.

Xenon arc Lamp

3-5-1. مصباح قوس الزينون

يعدّ جيداً للأشعة فوق البنفسجية قصيرة الموجة وتعمل هذه المصابيح على توليد كمية هائلة من الأشعة فوق البنفسجية ، ويتميز الزينون بتعدد الألوان وإنّ له خطوطاً طيفية قوية في حزمة الأشعة فوق البنفسجية ، وتعطي مصابيح الزينون إضاءة قوية تقارب في سطوعها ضوء الشمس وتتميز بإضاءتها عن مصباح التتكتستن بثلاثة أضعاف مع توفير 40% من الطاقة الكهربائية المستهلكة، وهناك عدة أنواع من مصابيح قوس الزينون القصيرة مثل مصباح زينون- زئبق الذي يحتوي على زينون وكمية قليلة من الزئبق ، والنوع الآخر مصباح قوس الزينون النقي الذي يحتوي على الزينون فقط⁽⁸⁰⁾. مصباح الزينون يحتوي على كبسولة زجاجية

مضغوط بها غاز الزينون مع خليط من غازات أخرى قابلة للاشتعال ويحتاج خليط الغازات داخل مصباح الزينون إلى نظام كهربائي خاص يوفر فولتية عالية تصل إلى 25 كيلو فولت لتشغيل المصباح (79).

6-1. المتطلب الكيميائي والبايولوجي للأوكسجين

The Demand of Chemical and Biological For Oxygen

استعملت تقنيات الأكسدة الكيميائية لسنوات عدة في تحطيم مجموعة واسعة من

الملوثات في المياه الملوثة ومياه الشرب (81).

المتطلب الكيميائي للأوكسجين (*Chemical Oxygen Demand (COD)* يشير

إلى استخدام الأوكسجين في أكسدة المواد الكيميائية الموجودة في الماء أكسدة تامة ، وتوجد

هناك ثلاثة أنواع من اختبار COD : النوع الأول يتضمن مياه النهر بمدى يتراوح ما بين 0-

150 ملغم/لتر، والنوع الثاني يتضمن مياه الصرف الذي يتراوح مداه ما بين 150-1500

ملغم/لتر أما النوع الأخير فيتضمن المياه الثقيلة بمدى يتراوح أكثر من 1500 ملغم/لتر (82).

المتطلب البايولوجي للأوكسجين (*Biological Oxygen Demand (BOD)*

وهو قياس الأوكسجين الذائب في الماء والمستهلك بفعل الكائنات البايولوجية الدقيقة وتحتاج هذه

التقنية إلى فترة حضانة تقدر بخمسة أيام وعند درجة 20°م في الظلام وتكون عملية أكسدة

المركبات العضوية غير مكتملة ، وقد يتأثر الفعل البايولوجي بالملوثات السامة الموجودة في

الماء ، ويفضل عموماً *COD* على *BOD* في أغلب التطبيقات ، لأن *COD* يقوم بأكسدة

المواد العضوية واللاعضوية ويحتاج إلى بضع ساعات بينما *BOD* يقوم بأكسدة المواد

العضوية فقط ويحتاج إلى مدة أطول تقدر بخمسة أيام (83) .

قياس (*Total organic carbon (TOC)* فهو قياس إجمالي الكربون

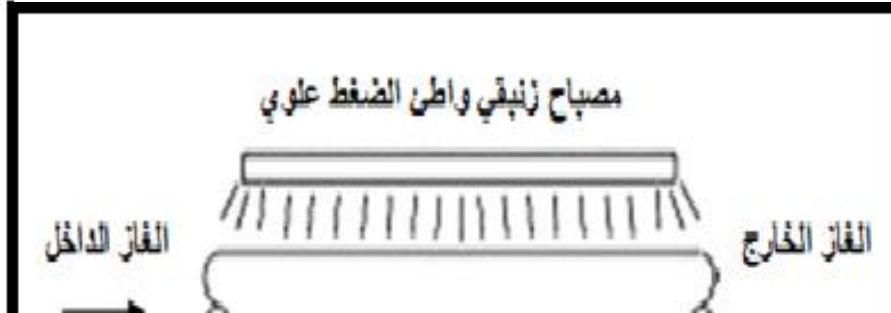
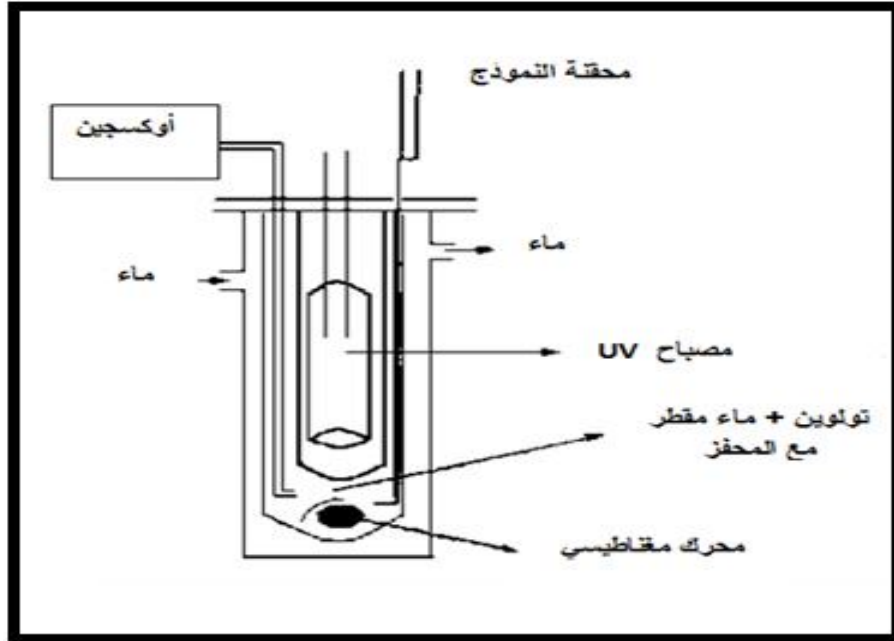
العضوي وهو من الطرائق الحديثة لقياس درجة التلوث الكيميائي العضوي ويتضمن عملية حرق

المركبات الكربونية الملوثة , لكي يتحول الكربون إلى ثاني أوكسيد الكربون وتستعمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) , لتعطي فكرة إجمالية عن التلوث العضوي ككل⁽⁸⁴⁾.

Photoreactors

7-1. المفاعلات الضوئية

تعدّ مفاعلات الأشعة فوق البنفسجية من التقنيات الواعدة لمعالجة مياه الشرب والمياه الملوثة ، لأنّ هذه المفاعلات ذات كفاءة تجزئة عالية وهي ضرورية لتحقيق بيئة خالية من الملوثات ، وتختلف المفاعلات باختلاف الملوثات واختلاف طرائق المعالجة ومن الممكن أن تعطي مركبات سامة كنواتج ثانوية⁽⁸⁵⁾. تستعمل المفاعلات على نطاق واسع نظرا لميزاتها الفريدة مثل المتانة العالية والأداء الأمثل ودقة الأبعاد وسير العمليات بسرعة عالية ، وقد وجدت أنواع عديدة من المفاعلات المستعملة في التفاعلات الضوئية لإزالة الملوثات مثل مفاعل التحفيز الضوئي *Photocatalytic Reacto* الموضح في الشكل (3-1)⁽⁸⁶⁾ والمفاعل الضوئي المنزدي *Table Optical Reactor* الموضح في الشكل (4-1)⁽⁸⁷⁾.



الشكل 1-4 : المفاعل الضوئي المنضدي

Literature Survey

8-1. مراجعة الأدبيات

قُدمت العديد من الدراسات الخاصة بعملية إزالة الملوثات من المياه الملوثة وباستعمال تقنيات مختلفة .

درس Hussein⁽⁸⁸⁾ إزالة اللون للصبغة البنفسجية المباشرة Direct Violet وأزرق تريبان Trypan Blue من المياه الملوثة باستعمال طرائق الأكسدة المتقدمة والتي شملت وجود بيروكسيد الهيدروجين ونظام فنتون الضوئي وبيركلورات الصوديوم وكذلك عند استعمال المحفز الضوئي ثنائي أوكسيد التيتانيوم وأوضحت النتائج أن أفضل الظروف لإزالة الصبغتين كانت عند دالة حامضية منخفضة ودرجة حرارة عالية وكذلك بزيادة تركيز بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

إما Cortes وجماعته⁽⁸⁹⁾ فقد درس إزالة مركبات كلوروبنزين من المياه الملوثة باستخدام عملية الازونه المحفزة بأيوني المنغنيز والحديد كعامل محفز غير متجانس حيث وجد أن هناك نقصان في قيم COD و TOC دلالة على الكفاءة العالية لإزالة تلك المركبات من المياه الملوثة .

قامت Azal⁽⁹⁰⁾ بدراسة إزالة الإصباغ النسيجية لإزور A و B و C من المياه الملوثة باستعمال بيروكسيد الهيدروجين المحفز ونظام فنتون الضوئي وقد بينت النتائج أن سرعة الإزالة تزداد بزيادة بيروكسيد الهيدروجين وايون الحديدوز وأفضل النتائج تم الحصول عليها عند pH=4 .

وقام Behnanjady وجماعته⁽⁹¹⁾ بإزالة الصبغة الكتيونية Malachite Green من المياه الناتجة من معامل النسيج باستعمال طرائق الأكسدة المتنوعة بالموجات فوق الصوتية US,UV,US/UV/H₂O₂,UV/H₂O₂,UV/US واستنتجوا أن طريقة US/UV/H₂O₂ هي أكثر الطرائق كفاءة في إزالة الصبغة .

و درس Zhihui وجماعته⁽⁹²⁾ إزالة ParaChloroPhenol باستعمال الأكسدة المتقدمة بواسطة الموجات الدقيقة وقد أعطت سرعة تفاعل عالية في عملية الإزالة مقارنة مع طرائق الأكسدة الاعتيادية .

قام Sahib⁽⁹³⁾ بدراسة إزالة الإصباغ النسيجية لإزور A و B و C وصبغة المثلث الأزرق باستعمال عملية الأزونه الضوئية كطريقة من طرائق الأكسدة المتقدمة وقد بينت النتائج أن نسب الإزالة تتناقص مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة وتزداد بزيادة درجة الحرارة وشدة الضوء وسرعة الغاز المتدفق .

كما قامت Jessica⁽⁹⁴⁾ بدراسة إزالة إصباغ الازو الفعالة Sultan red Indigo blue, Cypress green الموجودة في المياه الملوثة بطريقة الأكسدة الضوئية باستعمال ثنائي أوكسيد الكلور والأشعة فوق البنفسجية UV/ClO₂ وقد بينت النتائج أن أعلى نسبة إزالة كانت للصبغتين Sultan red, Indigo blue واقل نسبة إزالة كانت لصبغة

Cypress green بالمقارنة مع الأكسدة الضوئية باستعمال بيرو كسيد الهيدروجين والأشعة فوق البنفسجية .

درس Sargio وجماعته ⁽⁹⁵⁾ تفاعل ثنائي أوكسيد الكلور مع حامض أميني انتقائي في الماء وبيبت النتائج أنّ ثنائي أوكسيد الكلور يستطيع أنّ يهاجم مراكز الذرات الغنية بالالكترونات بالإضافة إلى المزوج الالكتروني الموجود على النتروجين.

كما درس Hoigne وجماعته ⁽⁹⁶⁾ تفاعل ثنائي أوكسيد الكلور مع المركبات العضوية وغير العضوية وبيبت النتائج أنّ حركية التفاعل تكون من المرتبة الأولى بالنسبة لثنائي أوكسيد الكلور والمركبات.

Aim of Study

9-1. الهدف من الدراسة

إنّ الهدف الرئيس من البحث الحالي هو دراسة كفاءة الأشعة فوق البنفسجية بوجود غاز ثنائي أوكسيد الكلور (UV/ClO_2) في إزالة الأصباغ النسيجية لإزور A و B و C من المحاليل المائية , وتحديد الظروف المثلى . تضمن البحث دراسة تأثير عوامل مختلفة مثل تركيز الصبغة الابتدائي ودرجة الحرارة وشدة الضوء وسرعة الغاز . وكذلك دراسة جميع التأثيرات على الحاجة الكيميائية للأوكسجين COD .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

Instruments

1-2. الأجهزة المستخدمة

تم استخدام الأجهزة المدرجة في الجدول 1-2 .

الجدول 1-2 : الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة

No	Instrument	Model	Company, Source
1	UV-Visible Spectrophotometer	UV-1650	Shimadzu ,Japan
2	UV-Visible Spectrophotometer	7804C	Sunny, China
3	pH - meter	211-Instrument	Hanna, Romania
4	Hot Plate	LMS-1003	Labtech , Korea
5	Oven	Memort LDO- 080N	Labtech , Korea
6	Electronic Balance	BL 210S $\pm 0.0001g$	Sartorius AG Gottingen ,Germany
7	Distil Water	WD-200 4F	Labtech , Korea
8	Water Bath	WB 710M	Optima , Japan
9	Low Pressure Mercury Lamp	G6 T5 4,6,8 & 12 Watt	Philips, Poland
10	Flow Meter	DK800S-6	Labtech , Korea

Chemicals

2-2. المواد الكيميائية

الجدول 2-2 : المواد الكيميائية المستعملة

No	Structure formula	Company	Purty %	M.WT gm/mol
1	NaClO ₂	B.D.H.	80	94.5
2	NaOH	B.D.H.	99.9	40
3	HCl	B.D.H.	37	36.1
4	H ₂ SO ₄	B.D.H.	98	106

5	$K_2Cr_2O_7$	<i>Lovibond</i>	75	398
---	--------------	-----------------	----	-----

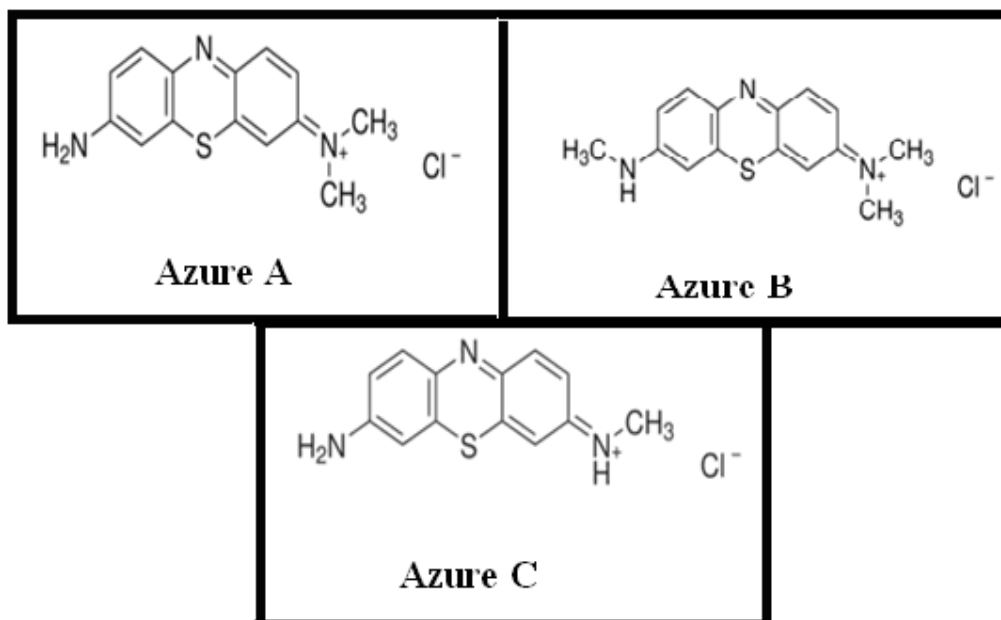
3-2. الأصباغ المستعملة في الدراسة *Dyes Used in this Study*

تم استعمال الأصباغ النسيجية لأزور A و B و C , والجدول 2-3 يبين بعض الخواص

الفيزيائية للأصباغ المستعملة والشكل 1-2 يبين الصيغ التركيبية لها .

الجدول 2-3 : الخواص الفيزيائية للصبغات المستعملة

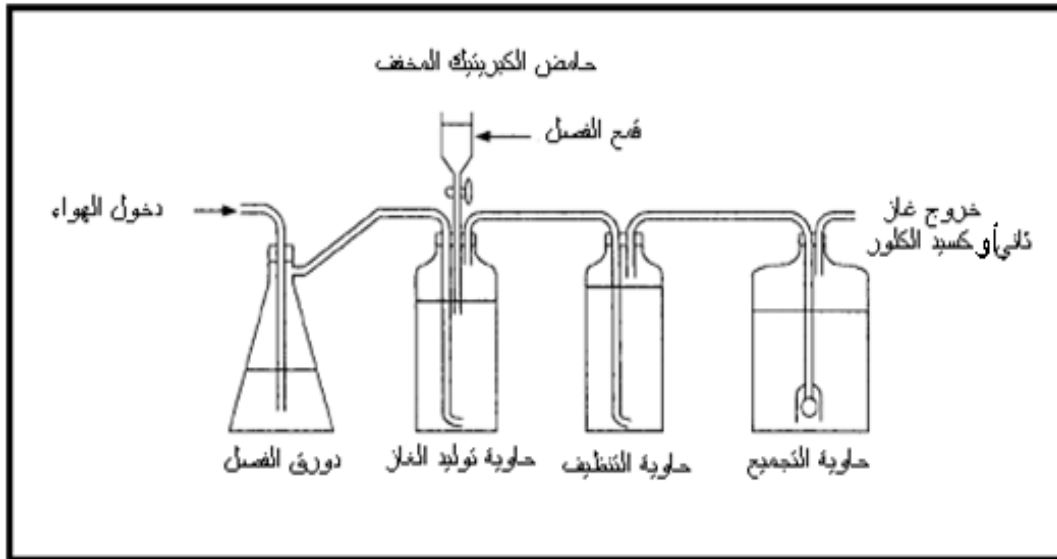
<i>Properties</i>	<i>Azure A</i>	<i>Azure B</i>	<i>Azure C</i>
<i>Empirical Formula</i>	$C_{14}H_{14}ClN_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{13}H_{12}ClN_3S$
<i>Class</i>	Thiazine	Thiazine	Thiazine
<i>Source</i>	Aldrich	Aldrich	Aldrich
<i>Solubility in water</i>	Soluble	Soluble	Soluble
<i>Molecular Weight</i>	291.80	305.83	277.77
<i>Dye Content</i>	80%	89%	40%
λ_{max}	632nm	646.50nm	611.5nm



شكل 1-2 : الصيغ التركيبية لصبغات الأزور A و B و C

4-2. توليد ثنائي أوكسيد الكلور *Generation of Chlorine Dioxide*

تم توليد غاز ثنائي أوكسيد الكلور ClO_2 عن طريق الإضافة البطيئة لحامض الكبريتيك المخفف (H_2SO_4) إلى محلول كلوريت الصوديوم (NaClO_2) ، كما موضح في الشكل 2-2⁽⁹⁷⁾. تم وصل دورق فصل سعته 500 مللتر إلى مضخة لدفع الهواء بواسطة أنبوب مطاطي ، وتم ترك الفقاعات الأولى تظهر في دورق الفصل الذي يحوي على 300 مللتر من الماء المقطر ، ثم مرر الهواء عن طريق أنبوب زجاجي يصل إلى حاوية التوليد سعة 1 لتر ويمتد الأنبوب الزجاجي إلى بعد 5 مللتر عن قعر حاوية التوليد ، بعد ذلك تم نقل الغاز المتولد بواسطة أنبوب زجاجي إلى حاوية التنظيف سعة 1 لتر والتي تحتوي على محلول مشبع من كلوريت الصوديوم ثم ينقل بواسطة أنبوب زجاجي إلى حاوية التجميع سعة 2 لتر التي ترتبط بأنبوب مطاطي من خلاله يصل الغاز إلى المفاعل الحاوي على محلول الصبغة . تم أذاب 10 غم من كلوريت الصوديوم NaClO_2 في 750 مللتر من الماء المقطر في حاوية التوليد ، وتمت إضافة 2 مللتر من حامض الكبريتيك H_2SO_4 المركز إلى 18 مللتر من الماء المقطر وتم مزجها ، ونقل المزيج إلى قمع فصل يتم وصله إلى حاوية التوليد ، مرر هواء خلال النظام وتمت إضافة 5 مللتر من المزيج إلى حاوية التوليد كل خمسة دقائق إلى أن ينتهي المزيج مع الاستمرار بضخ الهواء لمدة 60 دقيقة .



الشكل 2-2 : جهاز تحضير غاز ثنائي أوكسيد الكلور (ClO_2)

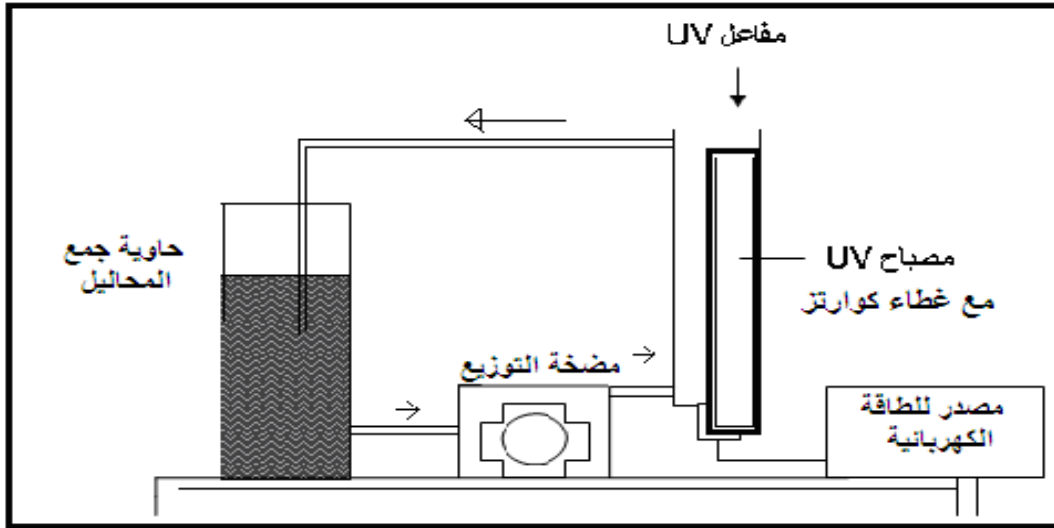
5-2 : المفاعل الضوئي

Photoreactor

يتكون المفاعل الضوئي المستخدم في هذا البحث من مصباح زئبقي واطئ

الضغط (LPML) (Low Pressure Mercury Lamp (6Watt)) موضوع داخل أنبوب زجاجي من الكوارتز وكلاهما يوضعا داخل أنبوب معدني أسطواني ذي فتحتين ، توجد بجانبه حاوية المحاليل التي يوضع فيها محلول الصبغة المحضر ، وفيها ثلاث فتحات ، إحدى هذه الفتحات بالمنتصف يخرج منها المحلول ويمر بالمضخة ثم يدخل إلى المصباح من خلال الفتحة الجانبية الموجودة فيه ويخرج من الفتحة الجانبية الأخرى للأنبوب المعدني ويعود إلى الحاوية من خلال الفتحة الجانبية الثانية ، الفتحة الثالثة للحاوية يمرر منها غاز ثنائي أكسيد الكلور (ClO_2) كما موضح بالشكل 2-3 .

تمت المحافظة على ثبات درجة الحرارة وذلك بوضع حاوية المحاليل داخل حمام مائي ذي درجة حرارة منظمة طويلة فترة التشعيع . تم تجميع هذا المفاعل داخل المختبر ويمكن تغيير قوة المصباح باستعمال مصابيح مختلفة القدرة 4 و6 و8 و12 واط عن طريق تبديل المصباح . وبصورة عامة فإن هذا المفاعل يتميز بانخفاض كلفة التجهيز وسهولة التركيب .



الشكل 2-3 : تركيب المفاعل الضوئي

6-2. المصباح

The Lamp

استعمل في هذا البحث مصباح زئبقي واطئ الضغط (LPML) الذي يعد مصدراً

كفوءاً للأشعة فوق البنفسجية قصيرة الطول الموجي . يصنف هذا المصباح ضمن مجموعة المصابيح

القاتلة للجراثيم، يشع هذا المصباح ضوءاً عند خطوط طيفية عالية الشدة عند 254,185 نانوميتر⁽⁷⁹⁾، ومن أهم تطبيقات هذا المصباح هي : معالجة المياه بطرائق الأكسدة المتقدمة وتوليد الأوزون وتفككه والتعقيم ومصدر للضوء في آلات القياس . وبصورة عامة فإنّ هذا المصباح يتميز بالعمر الطويل وثبات شدة الأشعة المتولدة إثناء التشعيع . يحاط هذا المصباح باسطوانة من زجاج الكوارتز لضمان عدم انخفاض شدة الأشعة فوق البنفسجية التي تسقط على المحلول الذي يحيط بالمصباح بشكل اسطوانة معدنية خارجية مزودة بفتحتين أحدهما لدخول المحلول من مضخة التوزيع والأخرى لخروج المحلول إلى الدورق .

Methodology

7-2 : طرائق العمل

Solutions Preparation

1-7-2. تحضير المحاليل

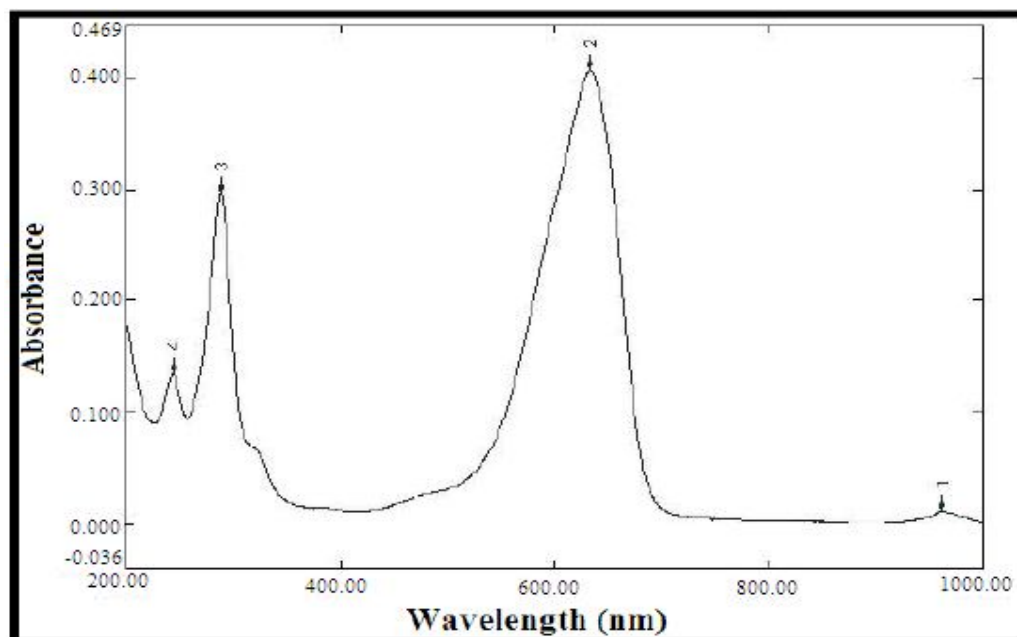
تم تحضير محاليل الصبغات المستعملة في هذه الدراسة ، وذلك بإذابة 0.029 غم من صبغة أزور A ووزنها الجزيئي 291.80 غم/مول في 1 لتر من الماء المقطر ، حيث تم الحصول على محلول بتركيز 1×10^{-4} مولاري ومن هذا المحلول تم تحضير محاليل أخرى للصبغة يتراوح تركيزها ما بين 1×10^{-5} - 5×10^{-5} مولاري وذلك بأخذ حجم معين من المحلول الأم المحضر مسبقاً للصبغة وتخفيفه باستعمال الماء المقطر وصولاً للحجم المطلوب . تم تحضير محاليل أخرى من أصباغ الأزور B و C ووزانها الجزيئية 305.83 و 277.77 غم/مول على التوالي وذلك بإذابة 0.031 و 0.027 غم على التوالي في 1 لتر من الماء المقطر للحصول على محاليل بتركيز 1×10^{-4} مولاري ثم حضرت محاليل أخرى لهذه الصبغات من المحلول الأم يتراوح تركيزها ما بين 1×10^{-5} - 5×10^{-5} مولاري بنفس الطريقة المذكورة أعلاه .

2-7-2. تحديد الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) ومنحنيات المعايرة للصبغات .

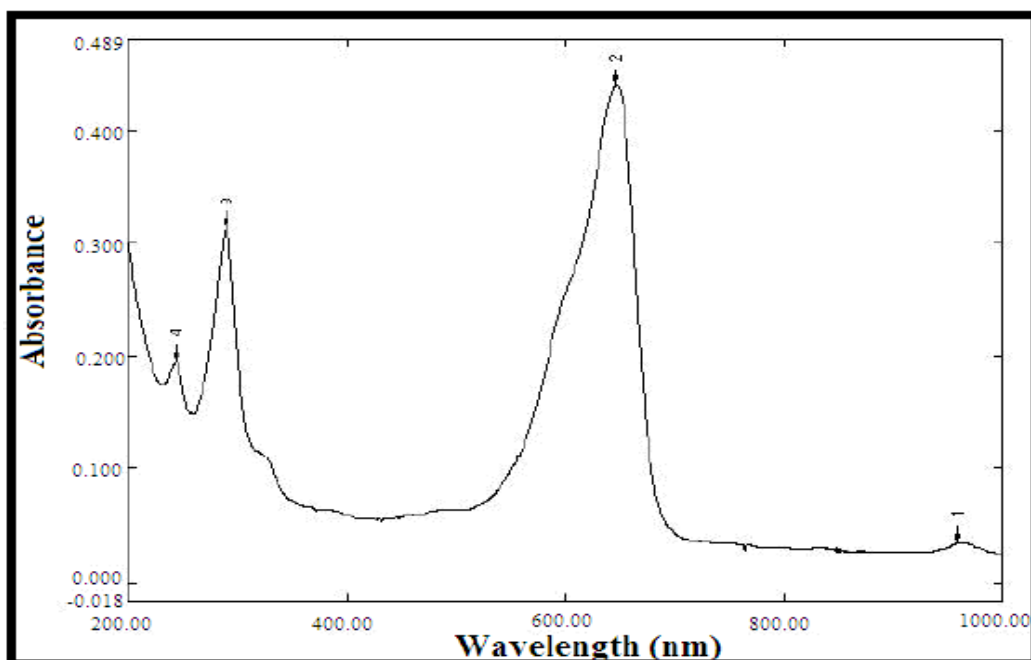
Determination of λ_{max} and calibration curves for dyes.

تم تحديد الطول الموجي الأعظم لأصباغ الأزور A و B و C وذلك باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وبمدى يتراوح ما بين 200-800 نانوميتر . وتسجيل الامتصاص كما موضح في الإشكال (4-2)-(6-2). ووجد أنّ أعلى امتصاصية ولجميع الصبغات باستعمال التركيز 1×10^{-5} مولاري عند الأطوال

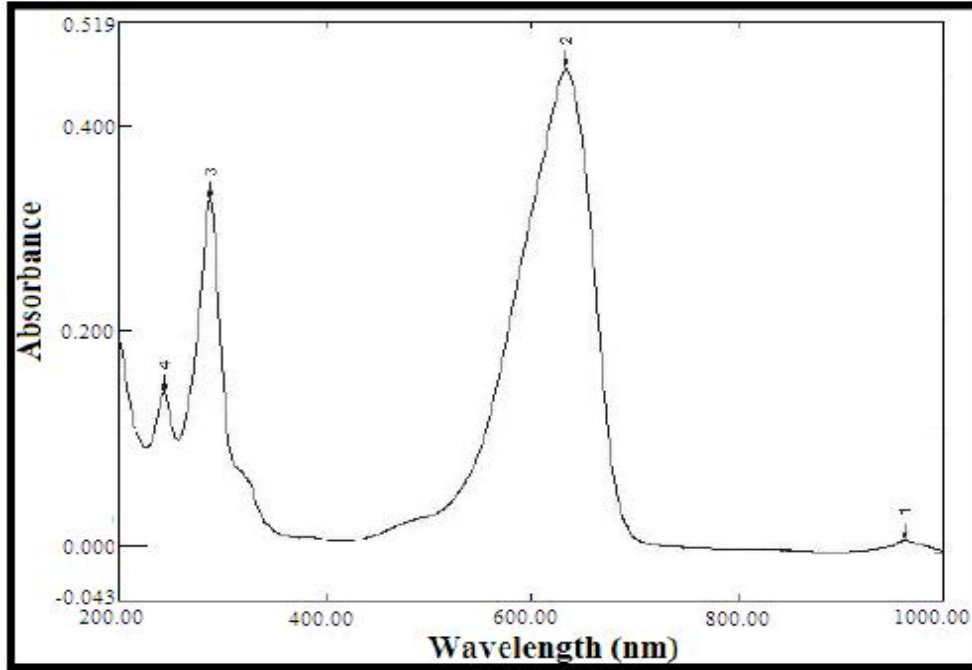
الموجية 632 و 646.5 و 611.5 نانوميتر على التوالي لصبغات الأزور A و B و C , وهو مطابق لما موجود في الأدبيات وكاتالوك الشركة المصنعة للأصباغ Aldrech .



الشكل 2-4 : طيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور A بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .

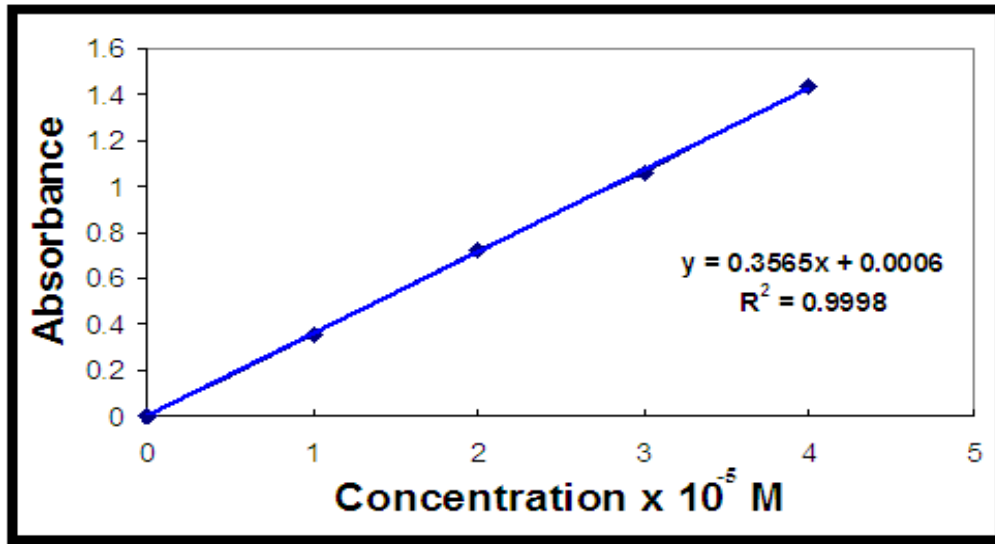


الشكل 2-5 : طيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور B بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .

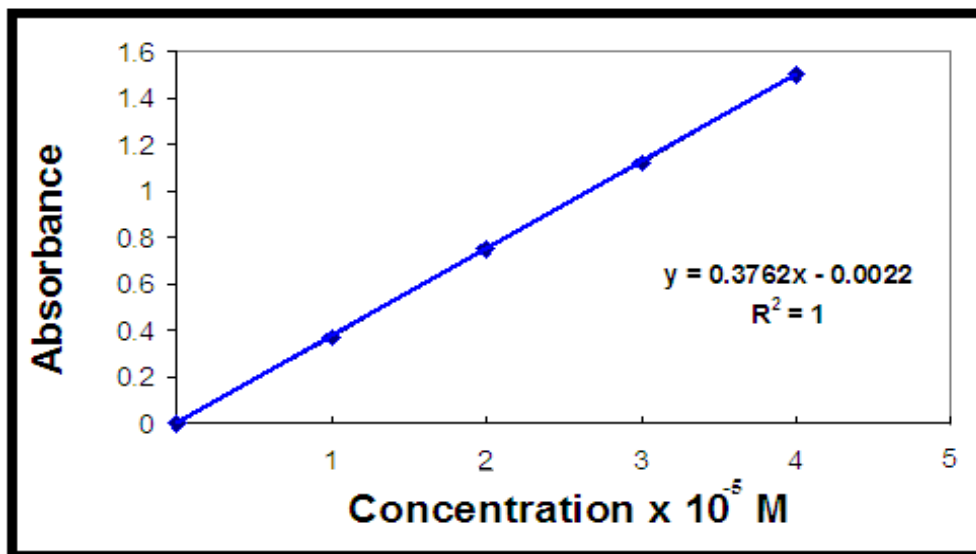


الشكل 2-6 : طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة الأزور C بتركيز 1×10^{-5} مولاري عند 298 كلفن .

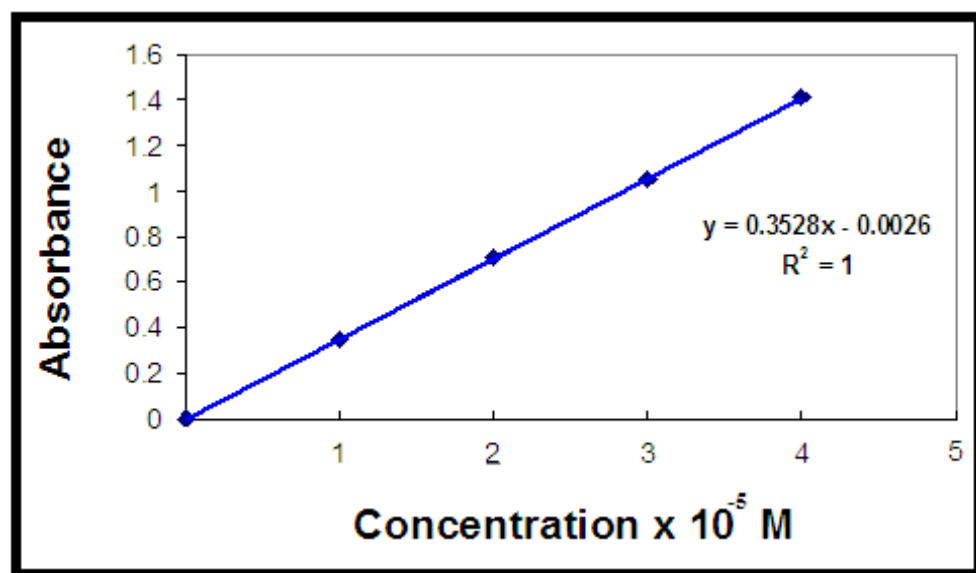
وتم تحديد منحنى المعايرة الذي يوضح العلاقة بين الامتصاصية والتركيز باستعمال خمسة تراكيز متتالية من كل الصبغات وبمدى يتراوح ما بين 5×10^{-5} - 1×10^{-5} مولاري . كما موضح في الأشكال (7-2) - (9-2) .



الشكل 2-7 : منحنى المعايرة لصبغة الأزور A عند 298 كلفن .



الشكل 8-2 : منحنى المعايرة لصبغة الأزور B عند 298 كلفن .



الشكل 9-2 : منحنى المعايرة لصبغة الأزور C عند 298 كلفن .

Irradiation of Dye Solutions

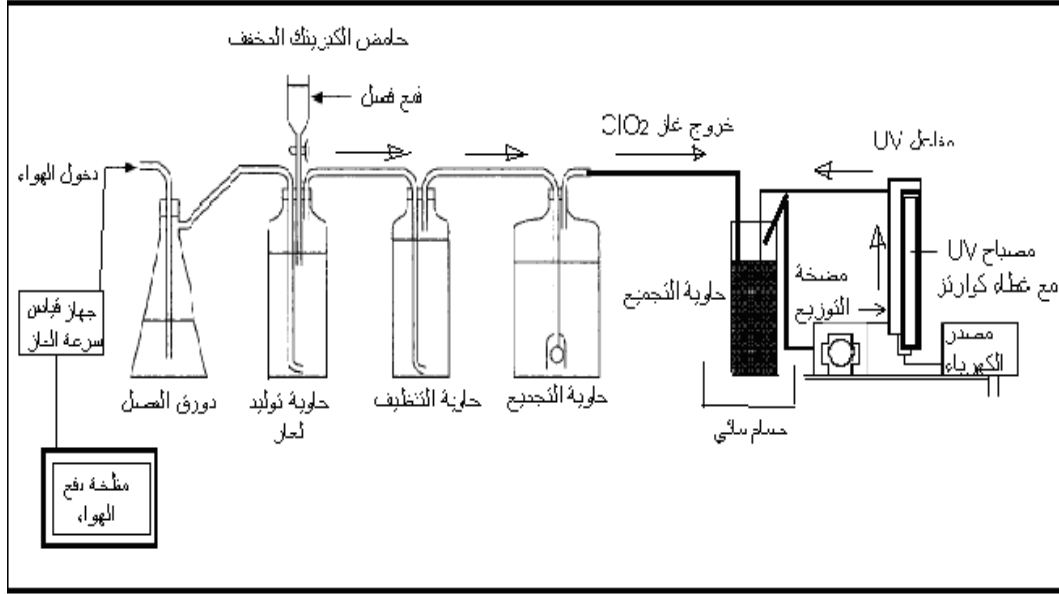
8-2. تشعيع محلول الصبغة

تم ربط جهاز تحضير غاز ثاني أكسيد الكلور الموضح في الشكل 2-2 مع المفاعل الضوئي

الموضح في الشكل 2-3 ، وأُظيف إليهما جهاز لقياس سرعة الغاز ليتكون لدينا جهاز متكامل يمكن من خلاله

تحضير غاز ثاني أكسيد الكلور وكذلك تشعيع محلول الصبغة ، كما موضح في الشكل 2-10 . يسخن

المصباح لعدة دقائق قبل البدء بكل تجارب التشعيع وكل الصبغات تشعع لفترة 60 دقيقة .



شكل 2-10 : جهاز التشيع بوجود العامل المؤكسد

9-2. تأثير تركيز الصبغة Effect of Dye Concentration

حضرت خمسة تراكيز مختلفة من المحلول المائي الأم لصبغة الأزور A ضمن مدى يتراوح ما بين 1×10^{-5} - 5×10^{-5} مولاري . تم تشيع 1 لتر من كل تركيز باستعمال جهاز تشيع بوجود العامل المؤكسد ClO_2 لمدة 60 دقيقة وبثبوت جميع الظروف الأخرى . ثم سحبت عينات من النماذج ضمن فترات زمنية مختلفة وهي 0 و 5 و 15 و 25 و 40 و 60 دقيقة وقيست لها الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم المحدد لها . وأعيدت الطريقة نفسها للصبغات الثلاث الأخرى وشعنت بنفس الطريقة ونفس الفترة الزمنية , ثم قيست الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد لكل صبغة . تم حساب نسبة الإزالة للون بواسطة المعادلة التالية (98):

$$\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \dots\dots\dots (1-2)$$

A_0 : الامتصاصية عند الزمن صفر

A_t : الامتصاصية عند الزمن

10-2 : تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

تم تحضير خمسة محاليل من صبغة الأزور A بدرجات حرارة مختلفة تتراوح ما بين 298-

318 كلفن وتم تثبيت جميع الظروف الأخرى . شعع 1 لتر من كل محلول باستعمال جهاز تشعيع لمدة 60 دقيقة وبوجود العامل المؤكسد ClO_2 . ثم سحبت عينات من النانوميترادج ضمن فترات زمنية مختلفة وقيست لها الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم المحدد لها . وأعيدت الطريقة نفسها لكن باستعمال صبغات الأزور B و C في جهاز التشعيع وبالزمن والظروف نفسها ، ثم قيسست الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد لكل صبغة .

11-2. تأثير شدة الضوء *Effect of Light Intensity*

تم تحضير اربعة محاليل من صبغة الأزور A وبتركيز 1×10^{-5} مولاري وشعع 1 لتر من كل محلول باستعمال جهاز تشعيع وبوجود العامل المؤكسد ClO_2 ولمدة 60 دقيقة مع بقاء جميع الظروف الأخرى ثابتة باستثناء شدة الضوء حيث كانت متغيرة . ثم سحبت عينات من النماذج ضمن فترات زمنية مختلفة وقيست لها الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم المحدد لها . وأعيدت الطريقة نفسها لكن باستعمال صبغات الأزور B و C في جهاز التشعيع وبالزمن والظروف نفسها ، ثم قيسست الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد لكل صبغة . وقد تم استعمال أربعة أنواع من المصابيح المولدة للأشعة فوق البنفسجية تكون قدرتها 4 و 6 و 8 و 12 واط حيث تم حساب شدة كل مصباح بواسطة القانون المبين على النحو الآتي⁽⁹³⁾:-

$$I_0 = \frac{P}{2\pi r L} \dots\dots\dots (2-2)$$

إذ إن :

I_0 : شدة الضوء وتقاس بوحدات مل واط \ سم² .

P : قدرة المصباح وتقاس بوحدات واط .

L : النسبة الثابتة وهي 3.14

r : مسافة المصباح عن السطح المعالج وتقاس بوحدة سم .

L : طول المصباح ويقاس بوحدة سم .

وبتعويض المعلومات أعلاه عن كل نوع مصباح تصبح شدة المصابيح الأربعة التي قدرتها 4 و 6 و 8

و 12 واط هي 113.7 و 131.7 و 141.5 و 173.7 مل واط \ سم² .

12-2. تأثير سرعة سريان الغاز *Effect of Gas flow Velocity*

تم دراسة تأثير سرعة سريان الغاز على اربعة محاليل من صبغة الأزور A وشعاع 1 لتر من كل محلول بأستعمال جهاز تشعيع وبوجود العامل المؤكسد ClO_2 لمدة 60 دقيقة , وكانت جميع الظروف ثابتة باستثناء سرعة الغاز حيث كانت متغيرة ضمن مدى من 40- 160 لتر/ساعة, ثم سحبت عينات من النماذج ضمن فترات زمنية مختلفة , وقيست لها الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم المحدد لها , وأعيدت الطريقة نفسها لكن بأستعمال صبغات الأزور B وC في جهاز التشعيع وبالزمن والظروف نفسها , ثم قيس الامتصاصية عند الطول الموجي المحدد لكل صبغة .

13-2. قياس المتطلب الكيماوي للأوكسجين

Chemical Oxygen Demand (COD) measurement

تتضمن طريقة عمل فحص COD أخذ 3 مل من نموذج محلول الصبغة لأزور A وB وC مع 3 مل من نموذج COD والذي يكون مداه من 0-150 ملغم/لتر ومزجهما معا جيدا , ثم وضع النموذج في الهاضمة Digester (سعتها ثمانية نماذج) لمدة ساعتين حيث تصل درجة حرارة المزيج إلى 150 °م ومن ثم تبريد النموذج وقياس كمية COD بواسطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية من نوع (Lovibond, Vario LR) وكما هو موضح في الشكل 2-11 .



الشكل 2-11 : جهاز قياس المتطلب الكيميائي للأوكسجين (COD)

تم قياس COD بالنسبة لتأثير تركيز الصبغة بمدى 5×10^{-5} -

1×10^{-5} مولاري حيث تم أخذ نماذج من محاليل الأصباغ قبل معاملتها بالأشعة فوق البنفسجية

والعامل المؤكسد (UV/ClO_2) ، وبعد تعريض المحلول للأشعة والعامل المؤكسد لمدة 60 دقيقة

ايضا اخذت النماذج وقيست لها وبالطريقة نفسها أعلاه تم قياس COD لكل من :

1. تأثير درجة الحرارة عند المدى 298-318 كلفن .

2. تأثير سرعة الغاز عند المدى 40-160 لترا ساعة .

3. تأثير شدة الضوء ضمن مدى 113.793 - 173.711 مل واط اسم² .

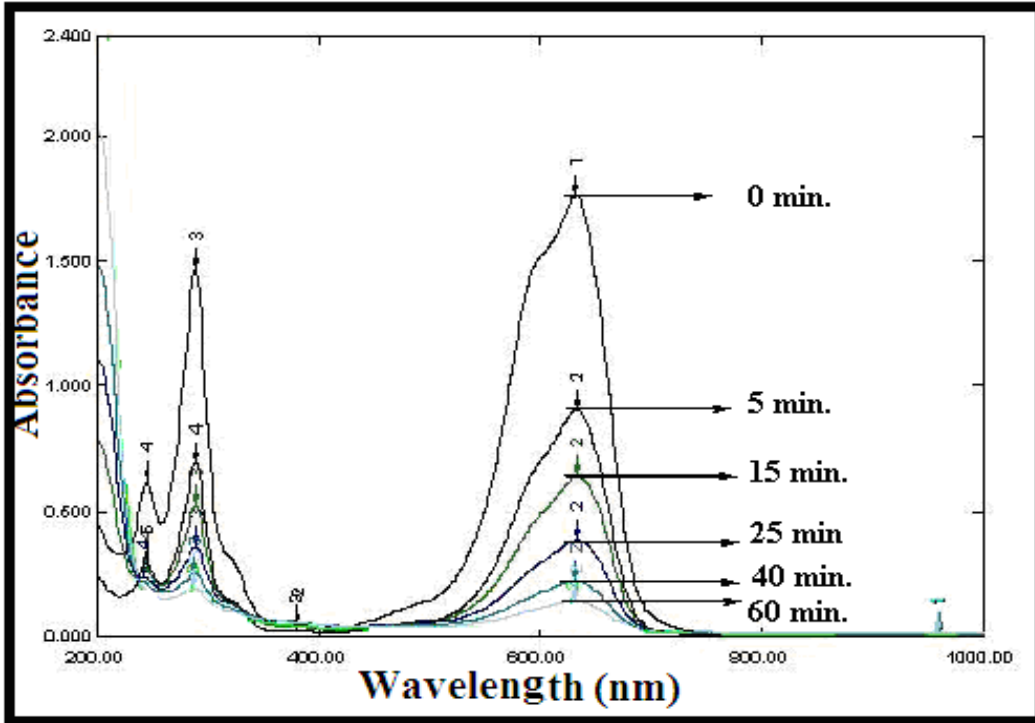
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

1-3. تأثير تركيز الصبغة Effect of Initial Dye Concentration

تمت دراسة تأثير تراكيز مختلفة من صبغة الازور A وبمدى يتراوح ما بين 1×10^{-5} - 5×10^{-5} مولاري على تحطم الصبغة وتم تعريض المحلول للأشعة فوق البنفسجية وغاز ثنائي أوكسيد الكلور (UV/ClO_2) ولمدة 60 دقيقة ، ولوحظ إن طيف امتصاص الصبغة يقل كلما ازداد زمن التشعيع وقد تم تحقيق نسبة إزالة عالية خلال زمن مقداره 60 دقيقة والنتائج موضحة بالشكل 1-3 . وقيست الامتصاصية لصبغة الازور A عند الطول الموجي المحدد $\lambda_{max} = 632$ نانوميتر .



الشكل 1-3: طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة ازور A بتركيز

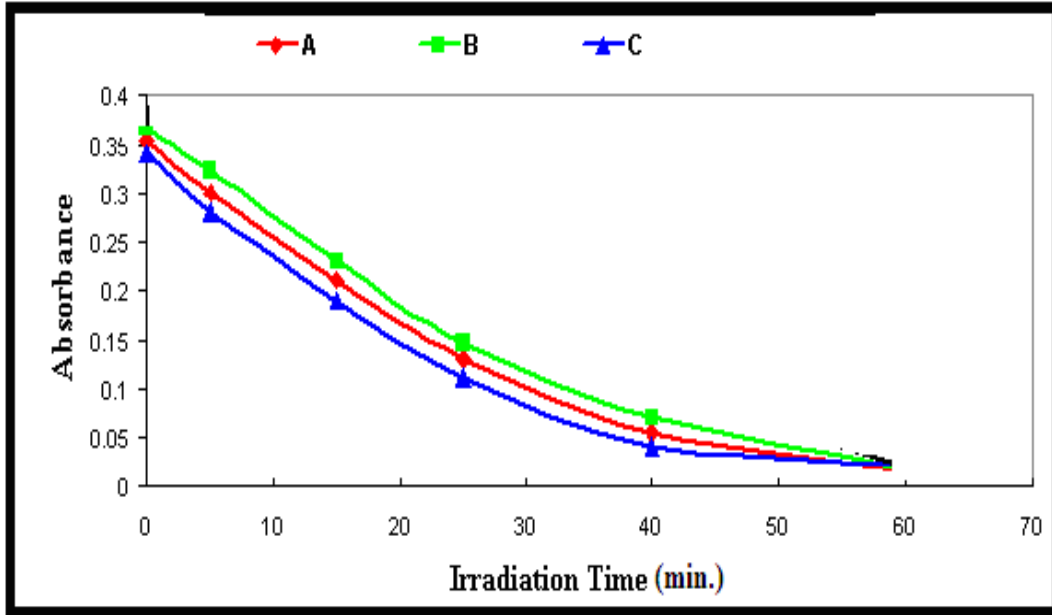
$3 \times 10^{-5} M$ كدالة لزمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 و $T = 298 K$

و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F = 160 \text{ (L/h)}$.

وأشارت النتائج أن إزالة اللون تقل بزيادة تركيز الصبغة ، لأن التراكيز العالية من الصبغة

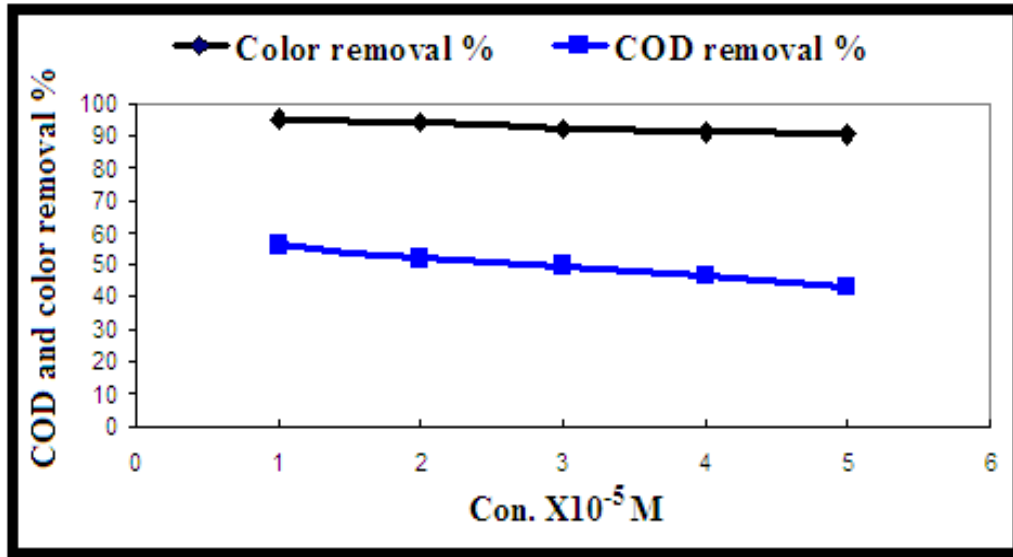
تقلل من اختراق الأشعة فوق البنفسجية إلى داخل المحلول مما يؤدي إلى تقليل توليد جذور

الهيدروكسيل الحرة داخل المحلول⁽⁹⁹⁾. وقد بينت هذه الدراسة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الإزالة خلال فترات زمنية ضمن فترة زمنية تتراوح 0-60 دقيقة وبوجود UV/ClO₂ لصبغة الأزور A وبتركيز 1×10⁻⁵ مولاري وقيست الامتصاصية عند ذلك الوقت . يوضح الشكل 3-2 العلاقة بين الامتصاصية وزمن التشعيع لجميع الصبغات ومن الواضح إنَّ الامتصاصية تقل كلما ازداد زمن التشعيع وبوجود العامل المؤكسد، حيثُ إنَّ زيادة زمن التشعيع يُزيد من فرص تكسر المركب .



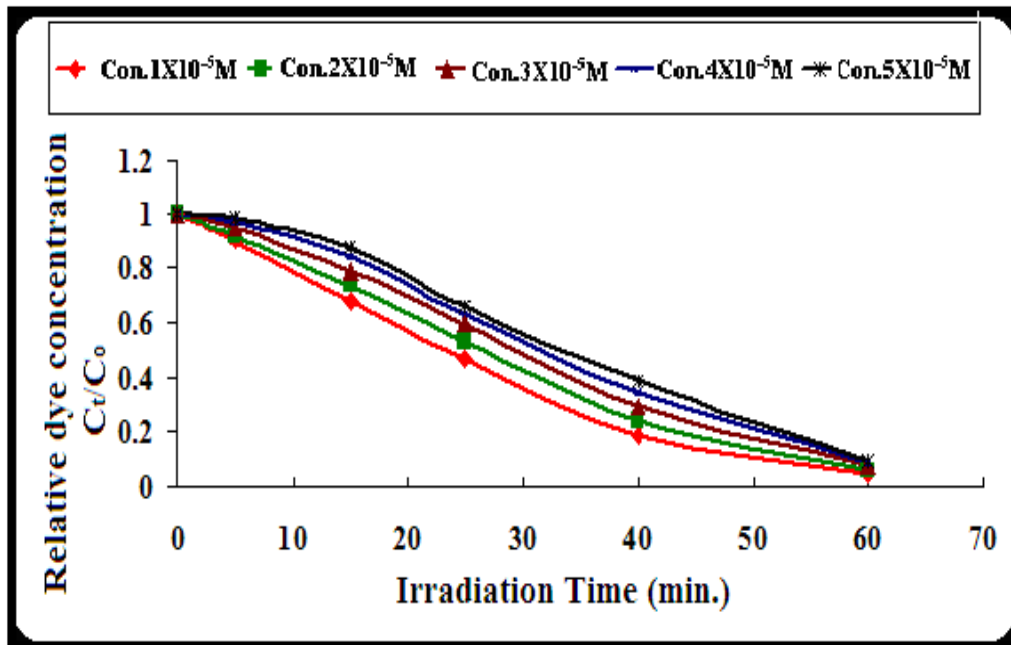
الشكل 3-2: تأثير زمن التشعيع في إزالة لون صبغات الأزور A و B و C بتركيز 1×10⁻⁵ M بوجود UV/ClO₂ عند درجة حرارة T= 298K و I₀=173.711mW/cm² و F=160 L/h.

وقد لوحظ أنَّه بزيادة تركيز الصبغة من 1×10⁻⁵ M إلى 5×10⁻⁵ M تقل نسبة الإزالة لصبغة الأزور A من 95.1% إلى 90.8% بوجود UV/ClO₂ وأيضاً أثبتت النتائج أنَّ أعلى نسبة إزالة من COD عند التركيز 1×10⁻⁵ M بينما تقل نسبة الإزالة من COD عند التركيز 5×10⁻⁵ M والنتائج موضحة بالشكل 3-3 .



الشكل 3-3: تأثير تغير تركيز صبغة الأزور A على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD بوجود UV/ClO₂ عند T= 298K و I₀=173.711mW/cm² و F=160 L/h

أُستعملت تراكيز مختلفة من صبغة الأزور A ويظهر الشكل 3-4 تأثير التركيز على نسب إزالة الصبغة .



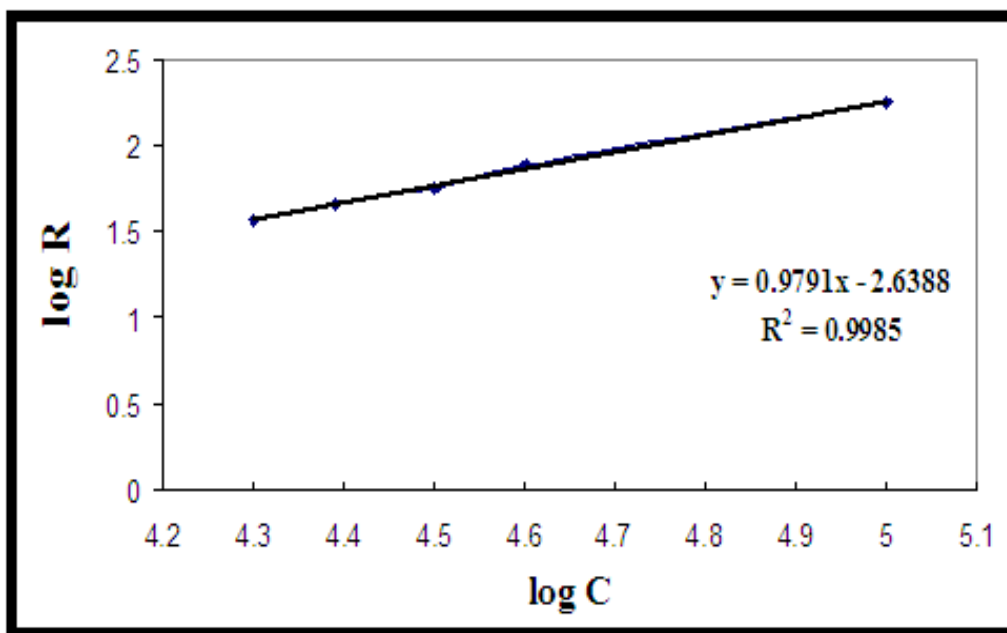
الشكل 3-4: تأثير تغير تركيز صبغة ازور A النسبي C_t/C₀ على زمن التشعيع بوجود UV/ClO₂ عند T= 298K و I₀=173.711mW/cm² و F=160 L/h

وقد أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن تفاعلات الأوكسدة الضوئية لصبغة الأزور A هي تفاعلات من المرتبة الأولى الكاذبة ويمكن ربط ثابت سرعة التفاعل مع امتصاصية الصبغة واستخراج مرتبة التفاعل بواسطة الطريقة التفاضلية من المعادلة الآتية⁽¹⁰⁰⁾ :

$$\log k = \log R - n \log C \quad \dots\dots\dots 1-3$$

R: سرعة التفاعل ، K: ثابت سرعة التفاعل ، n: مرتبة التفاعل و C: تركيز الصبغة

ويوضح الشكل 3-5 العلاقة بين $\log C$ و $\log R$ لتعيين مرتبة التفاعل .

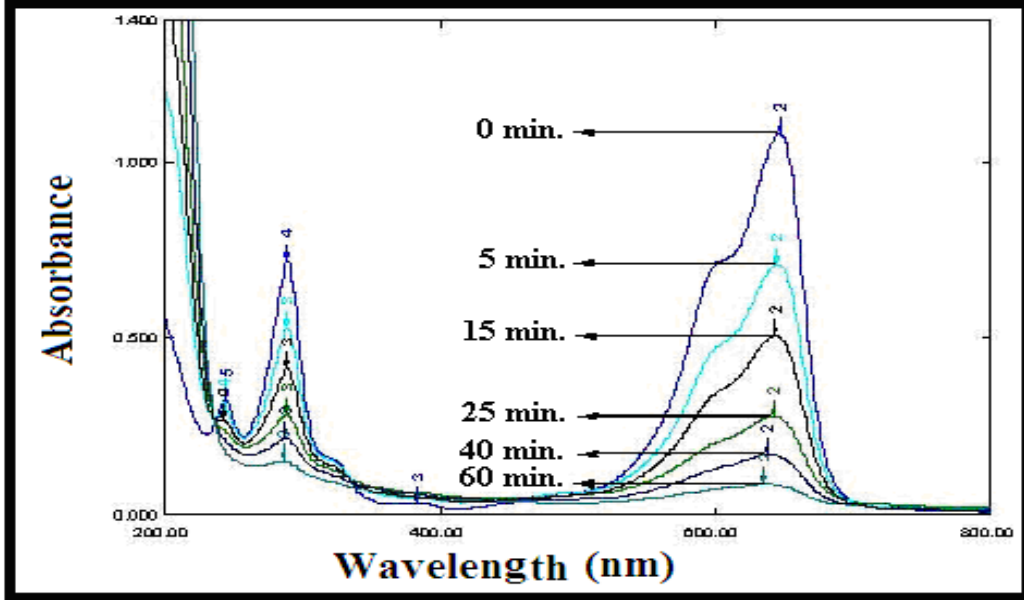


الشكل 3-5: العلاقة بين $\log C$ و $\log R$ لصبغة أزور A بتركيز مختلفة من 1×10^{-5} M بوجود UV/ClO_2 عند $T = 298K$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$ و $F = 160$.L/h

أعيدت التجارب نفسها أعلاه على صبغات الأزور A و B و C وتعرض المحلول إلى الأشعة فوق البنفسجية بوجود العامل المؤكسد (UV/ClO_2) ولمدة 60 دقيقة ، ثم سحبت النماذج من تلك المحاليل وقيست لها الامتصاصية ضمن الطول الموجي المحدد لكل صبغة ،

أشارت النتائج إلى أنَّ الامتصاصية تقل بزيادة زمن التشعيع وبوجود العامل المؤكسد والنتائج

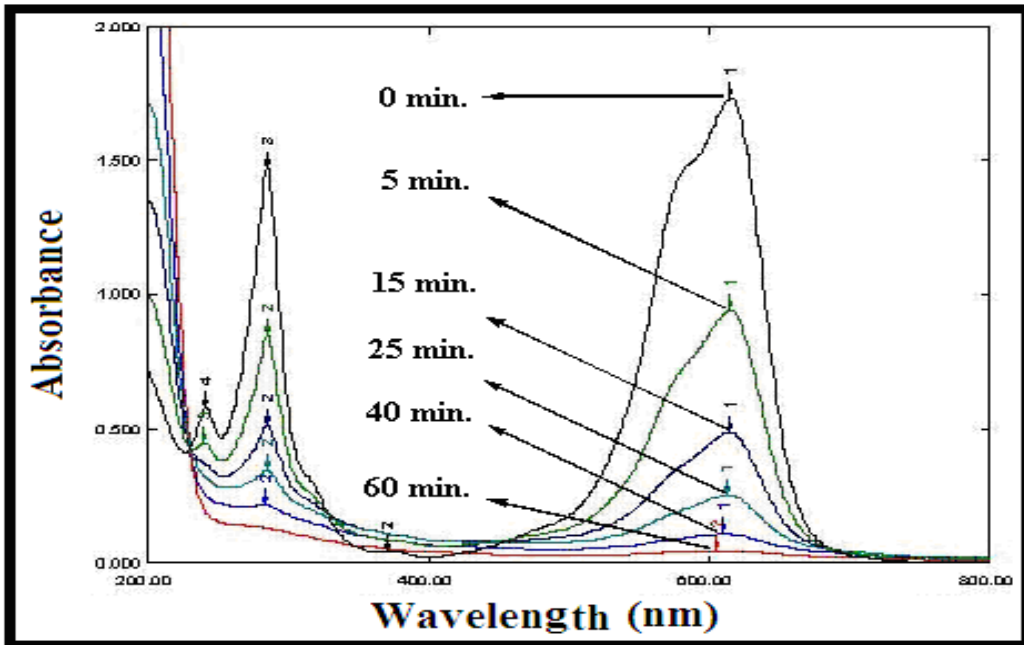
موضحة بالأشكال من (6-3) - (7-3) .



الشكل 3-6: طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة ازور B بتركيز

$T = 298K$ و UV/ClO_2 بوجود زمن التشعيع بوجود $3 \times 10^{-5}M$

و $F = 160 (L/h)$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$



الشكل 3-7: طيف امتصاص الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لصبغة أزور C بتركيز

$T= 298K$ و UV/ClO_2 كدالة لزمن التشعيع بوجود $3 \times 10^{-5} M$

و $F=160 (L/h)$ و $I_0=173.711 mW/cm^2$.

وسجلت أعلى نسبة إزالة لوان لصبغتي الأزور B و C بتركيز 1×10^{-5} مولاري

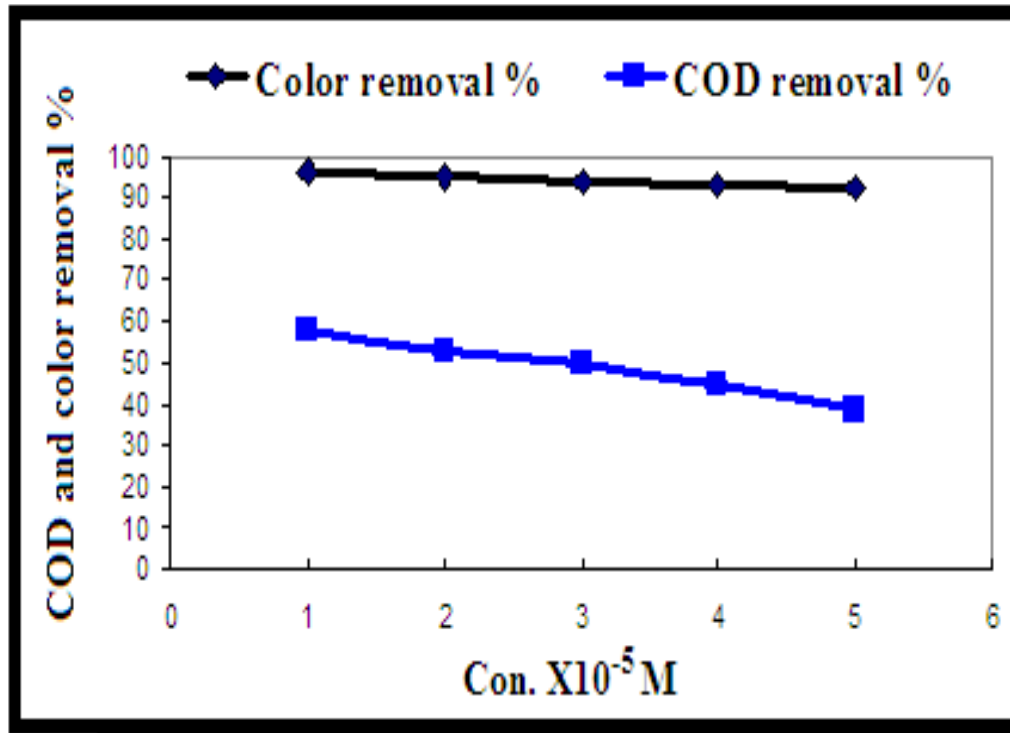
هي 96.1% و 93.8% على التوالي وبزيادة تركيز الصبغة من 1×10^{-5} مولاري

إلى 5×10^{-5} مولاري قلت نسبة الإزالة إلى 92.6% و 90.7% على التوالي بوجود

الأشعة فوق البنفسجية والعامل المؤكسد (UV/ClO_2). كما وجد أن أعلى نسبة إزالة

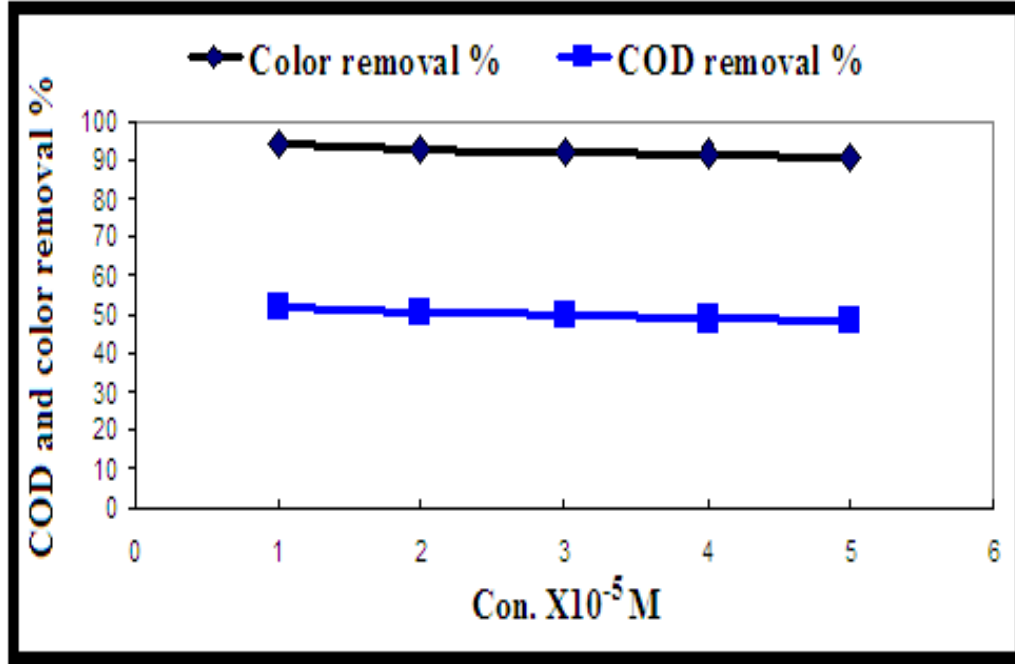
من COD عند التركيز 1×10^{-5} مولاري لكل من الصبغات أعلاه ، وتقل هذه النسبة

عند التركيز 5×10^{-5} مولاري. كما في الأشكال (3-8) - (3-9).



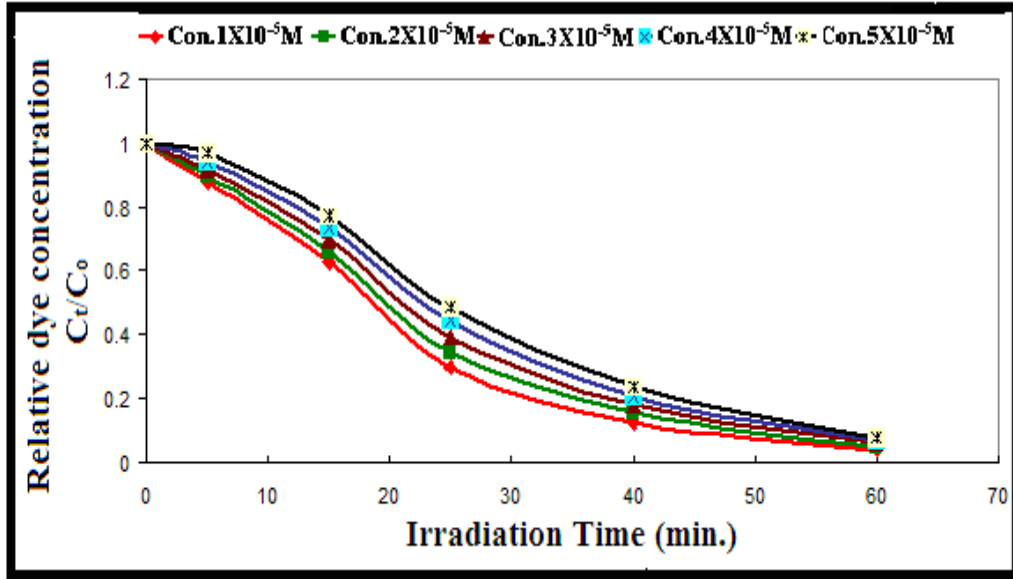
الشكل 3-8: تأثير تغير تركيز صبغة الأزور B على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD

بوجود UV/ClO_2 عند $T= 298K$ و $F=160 (L/h)$ و $I_0=173.711 mW/cm^2$.

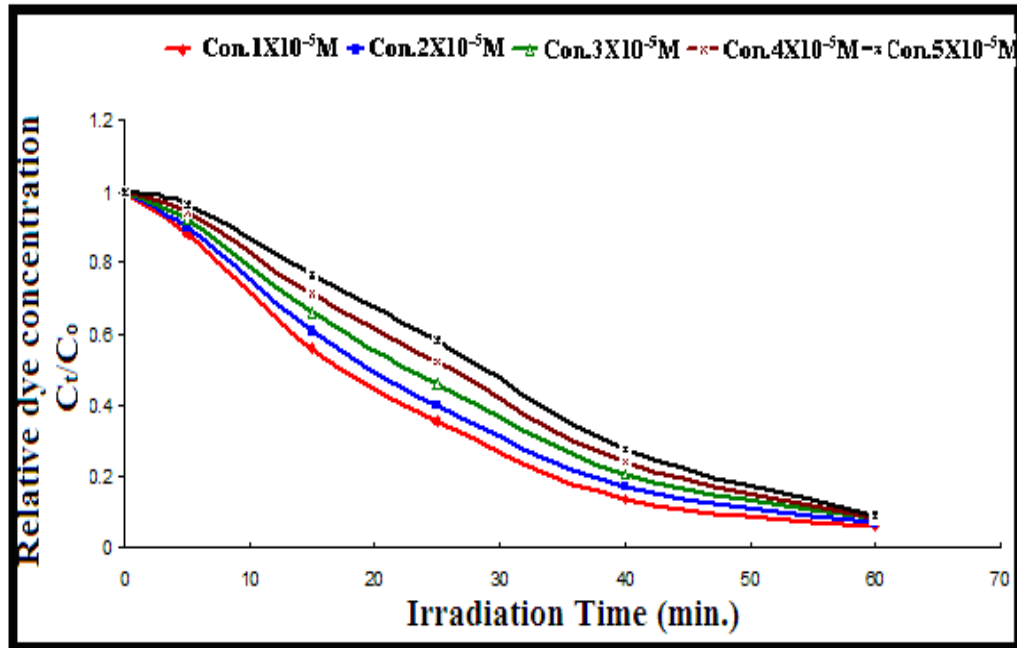


الشكل 3-9: تأثير تغير تركيز صبغة الأزور C على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD بوجود UV/CIO₂ عند T= 298K و I₀=173.711mW/cm² و F=160 (L/h).

يمكن تفسير الاختلاف في فعالية الأصباغ إتجاه امتصاصها للأشعة إلى عدة أسباب منها الاختلاف في تركيب الاصباغ وعلاقته بامتصاص الضوء والسبب الأخر هو اختلاف المجاميع المسؤولة عن اللون والموجودة في تركيب الصبغة يؤدي إلى تغير في قدرة الصبغة على امتصاص الفوتونات تحدث الانتقالات الالكترونية نتيجة تحطم الأواصر^(101,85). تم في هذه الدراسة قياس تراكيز مختلفة من أصباغ الإزور B و C وقد أظهرت تأثيرها على نسبة إزالة اللون بوجود UV/CIO₂ والنتائج موضحة بالأشكال من (10-3) - (11-3) .



الشكل 3-10: تأثير تغير تركيز صبغة ازور B النسبي C_t/C_0 على زمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $I_0=173.711mW/cm^2$ و $F=160 L/h$.

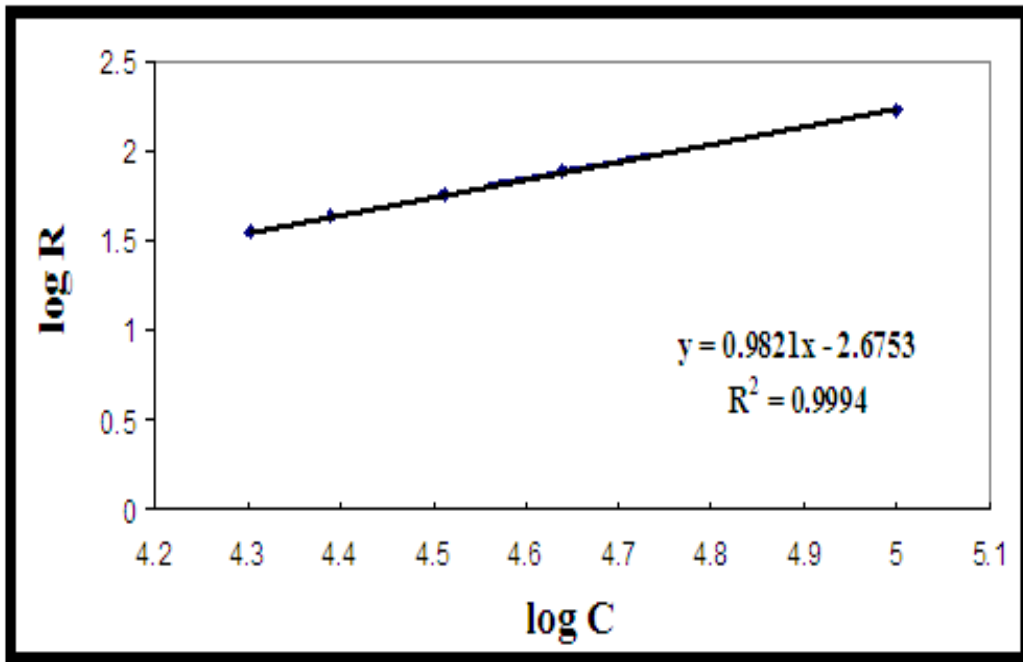


الشكل 3-11: تأثير تغير تركيز صبغة ازور C النسبي C_t/C_0 على زمن التشعيع بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $I_0=173.711mW/cm^2$ و $F=160 L/h$.

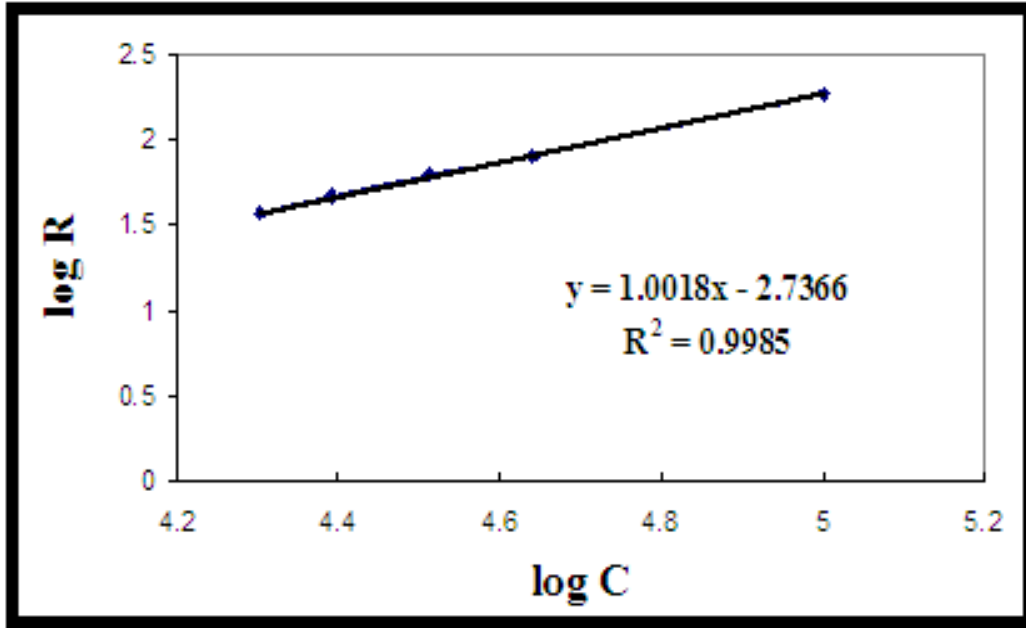
أثبتت نتائج هذه الدراسة أن تفاعلات الأوكسدة الضوئية لكل من صبغات الأزور B و C هي تفاعلات من المرتبة الأولى ويمكن ربط ثابت سرعة التفاعل مع امتصاصية الصبغة واستخراج مرتبة التفاعل من المعادلة الآتية :

$$\log k = \log R - n \log C \quad \dots\dots\dots 1-3$$

انظر الأشكال 12-3 و 13-3 .



الشكل 12-3: العلاقة بين $\log R$ و $\log C$ لصبغة أزور B بتركيز مختلفة من 1×10^{-5} M بوجود UV/ClO_2 عند $T = 298K$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$ و $F = 160 L/h$.

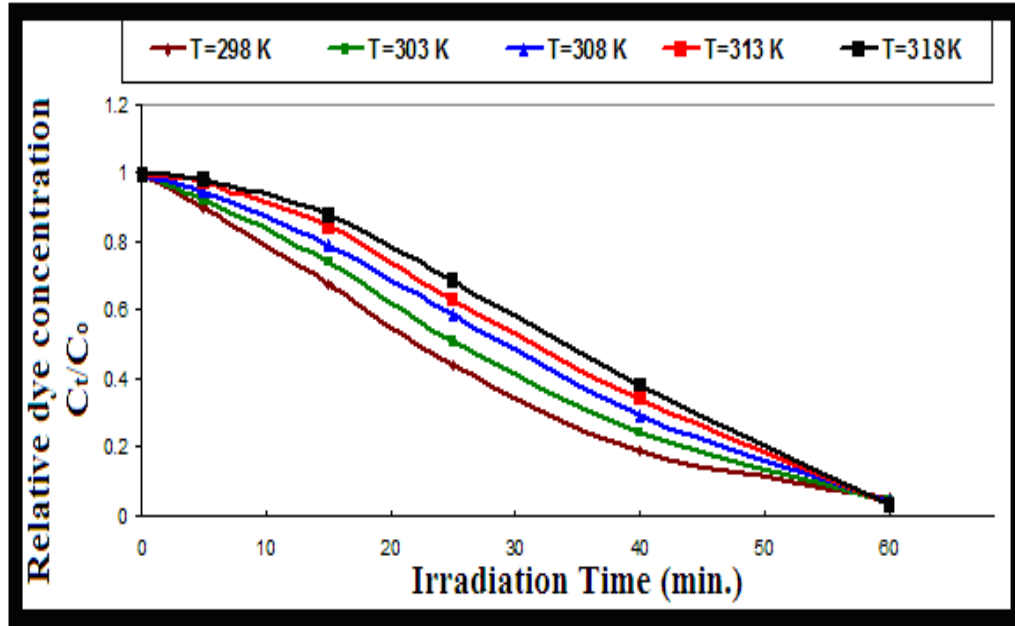


الشكل 3-13: العلاقة بين $\log R$ و $\log C$ لصبغة أزور C بتركيز مختلفة من 1×10^{-5} M بوجود UV/ClO_2 عند $T=298K$ و $I_0=173.711mW/cm^2$ و $F=160 L/h$ و $5 \times 10^{-5} M$.

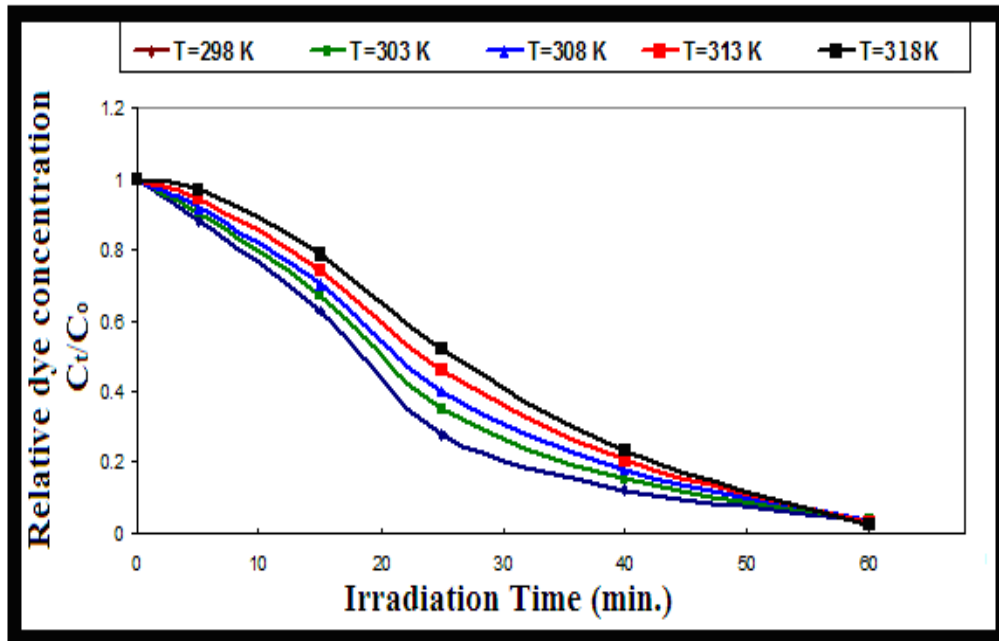
3-2. تأثير درجة الحرارة

Effect of Temperature

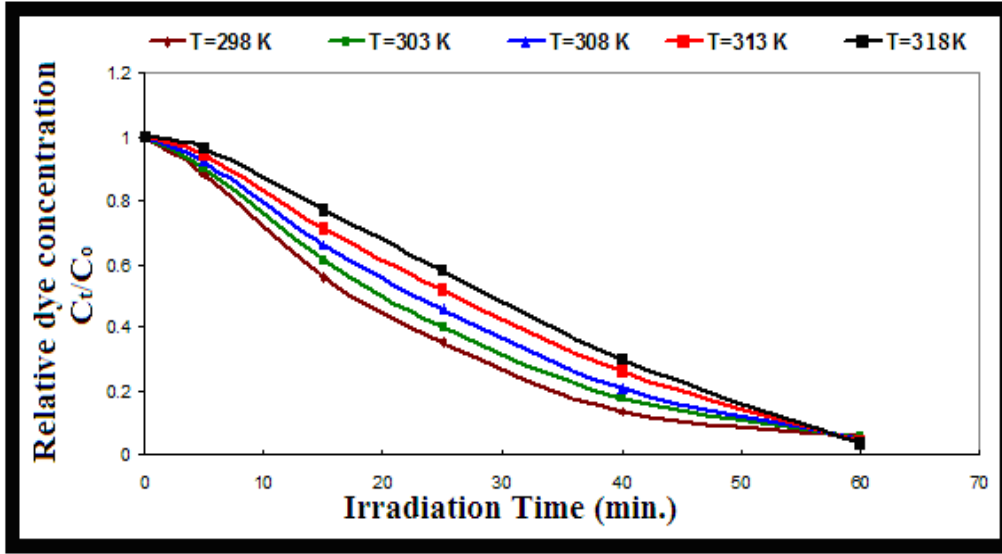
أجريت التجارب على صبغات الأزور A و B و C ووجد أن سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة تدريجياً من 298-318 كلفن⁽¹⁰²⁾ وعليه فإن كفاءة إزالة اللون تزداد بزيادة درجة الحرارة⁽¹⁰³⁾. وقد وجد أن أعلى نسبة إزالة لصبغة الأزور B بلغت 97.8% عند 318 كلفن وأوطأ نسبة إزالة لصبغة الأزور C بلغت 93.8% عند 298K. وقد اثبت كلامن Trillas وجماعته⁽¹⁰⁴⁾ وChen إن رفع درجة الحرارة يحسن من سرعة تحطم الأوكسدة الضوئية المحفزة⁽¹⁰⁵⁾. كما موضح في الأشكال (14-3) - (16-3).



الشكل 3-14: تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة أزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز 1×10^{-5} مولاري و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F = 160 \text{ (L/h)}$.

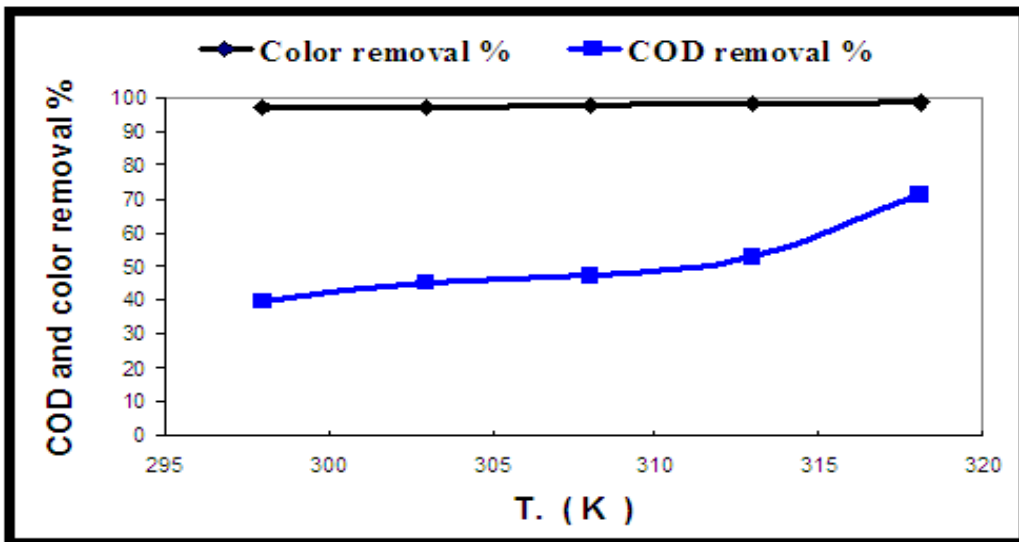


الشكل 3-15: تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة أزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز 1×10^{-5} مولاري و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F = 160 \text{ (L/h)}$.

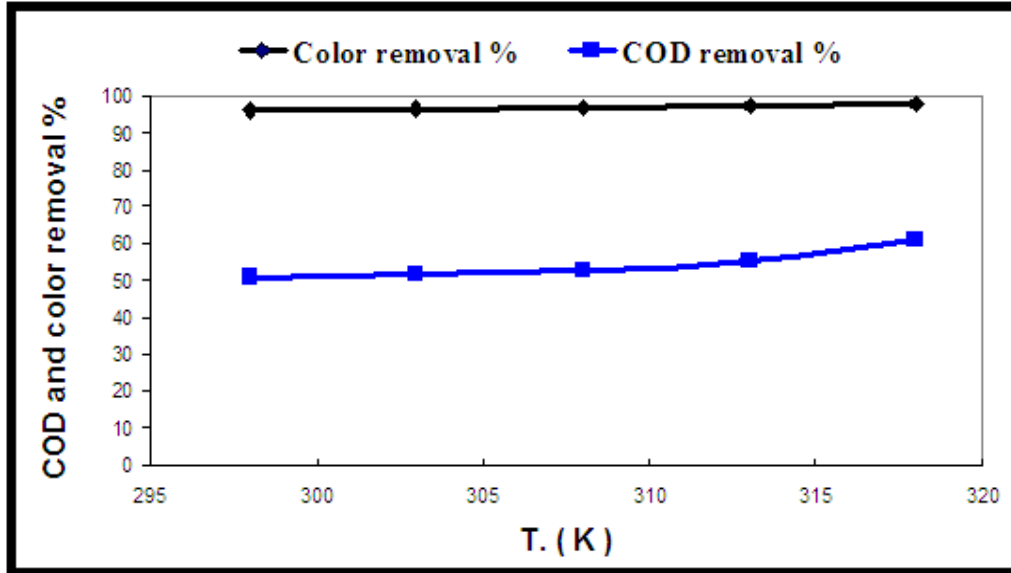


الشكل 3-16: تأثير تغير درجة الحرارة النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة أزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز 1×10^{-5} مولاري و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F = 160 \text{ (L/h)}$.

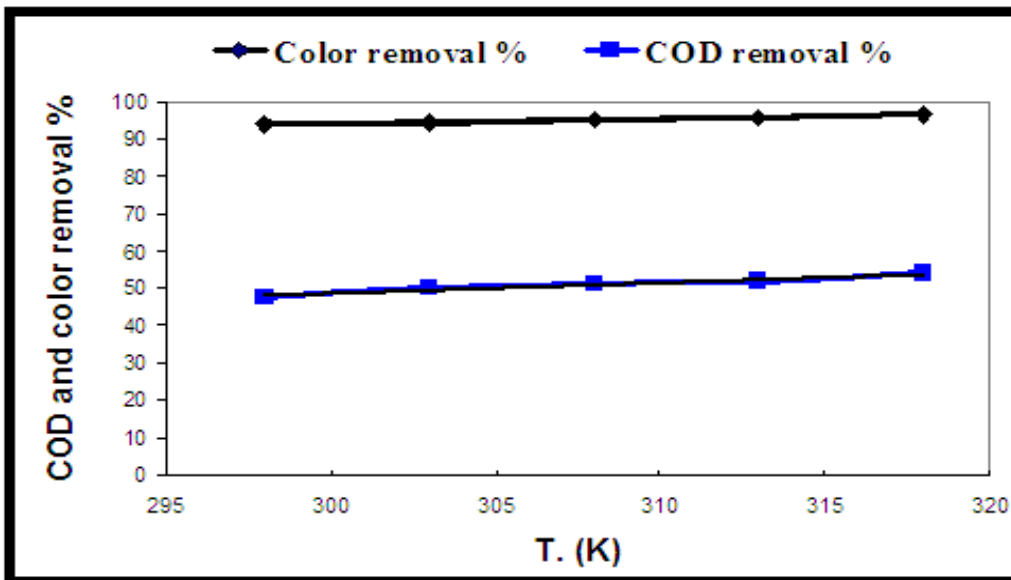
وقد أثبتت هذه الدراسة أن نسبة إزالة COD تزداد كلما ازدادت درجة الحرارة , لأن كمية الأوكسجين تقل بسبب حدوث الأكسدة والنتائج موضحة بالأشكال من (17-3) - (19-3) .



الشكل 3-17: تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور A على النسبة المئوية لازالة اللون وCOD بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$ و $F = 160 L/h$.



الشكل 3-18: تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور B على النسبة المئوية لازالة اللون وCOD بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$ و $F = 160 L/h$.



الشكل 3-19: تأثير تغير درجة الحرارة لصبغة الأزور C على النسبة المئوية لازالة اللون وCOD بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 mW/cm^2$ و $F = 160 L/h$.

استعملت معادلة أرينيوس لوصف العلاقة بين درجة الحرارة وثابت السرعة ومن خلال

رسم هذه العلاقة لتفاعل الأوكسدة الضوئية لإصباغ الأزور A و B و C تم حساب طاقة

التنشيط .

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \dots\dots\dots (2-3)$$

k: يمثل ثابت سرعة التفاعل (sec^{-1}) , A: يمثل عامل التردد Frequency Factor .

R : ثابت الغازات العام (8.314 جول/مول.كلفن) و T: درجة الحرارة بوحدة كلفن .

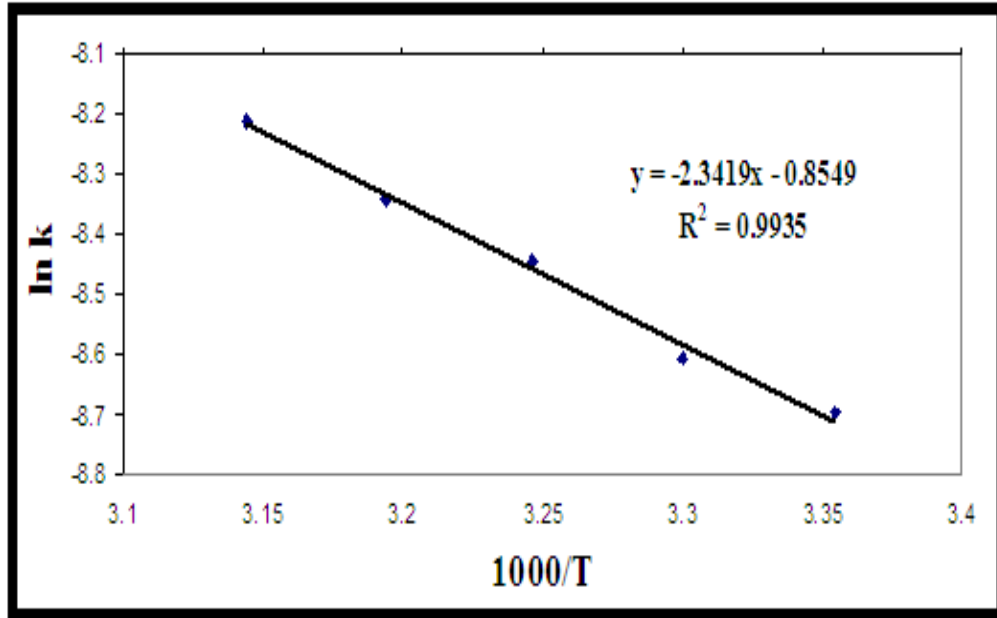
وعند رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة و $\log k$ ينتج خط مستقيم تكون قيمة

الميل له مساوية ل $-E_a/RT$ - ومنه تم حساب طاقة التنشيط للإصباغ المستعملة في الدراسة إذ

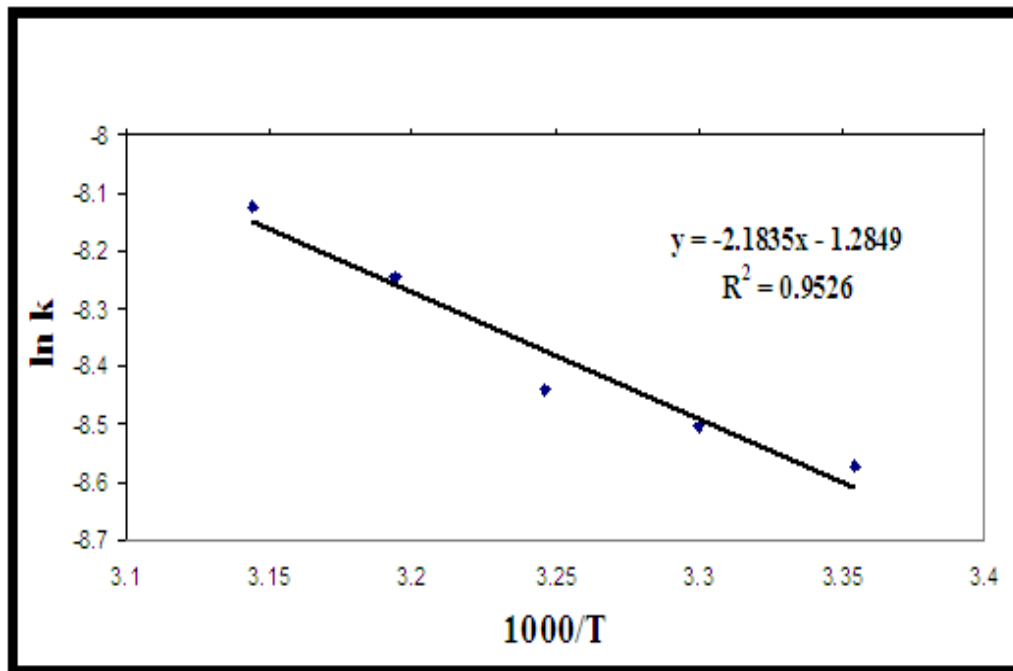
وجد أن قيم طاقة التنشيط للصبغات كانت متقاربة جداً وهي على النحو الآتي :

أزور A 19.470 كيلو جول/مول وأزور B 18.470 كيلو جول/مول وأزور C

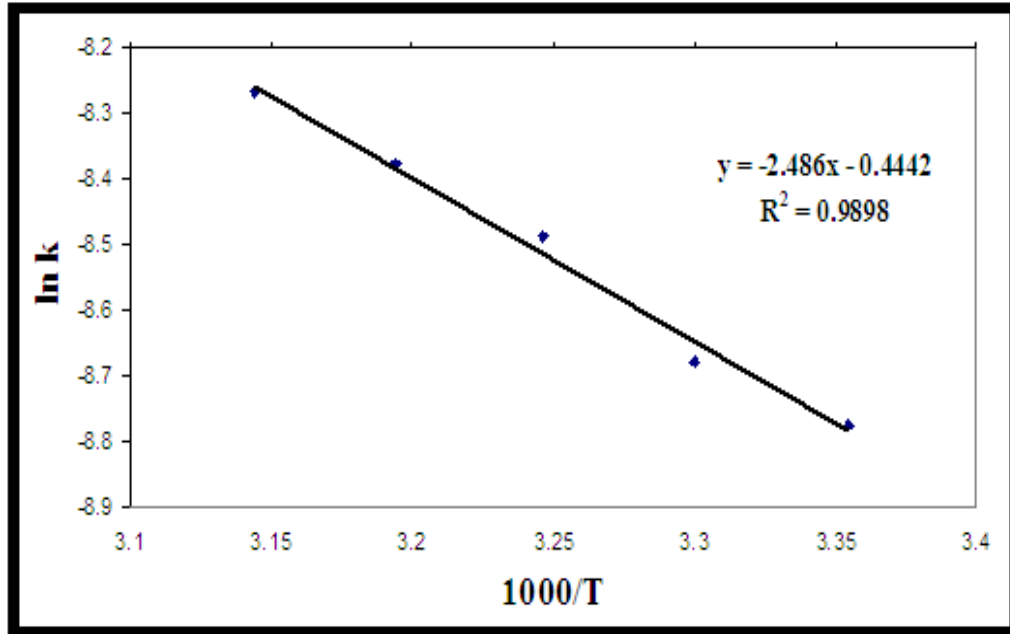
20.668 كيلو جول/مول . والنتائج موضحة بالأشكال (20-3) - (22-3).



الشكل 3-20: معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $F=160L/h$ و $I_0=173.711 mW/cm^2$ و $1 \times 10^{-5}M$.



الشكل 3-21: معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $F=160L/h$ و $I_0=173.711 mW/cm^2$ و $1 \times 10^{-5}M$.



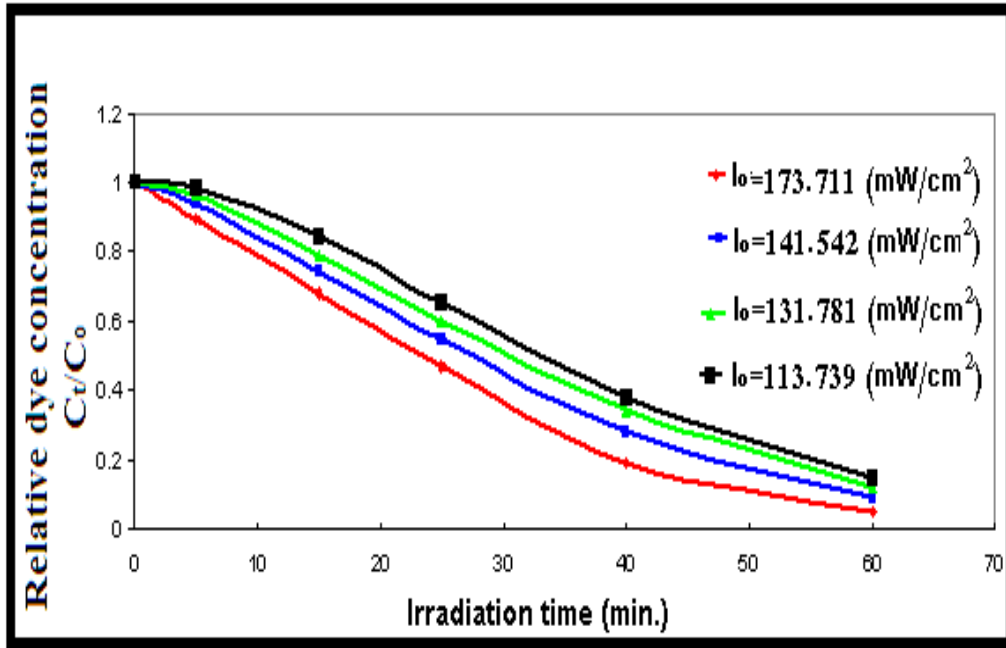
الشكل 3-22: معادلة أرينيوس لإزالة اللون لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO₂ بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $F = 160 \text{ L/h}$.

Effect of Light Intensity

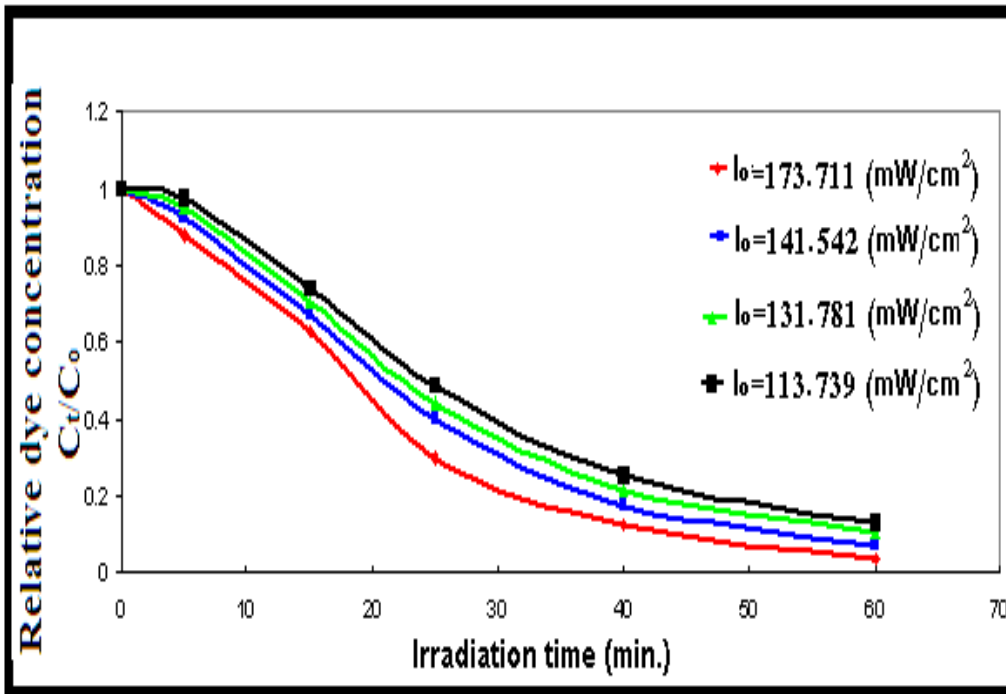
3-3 : تأثير شدة الضوء

اثبت كثير من العلماء أنّ نسبة الإزالة للملوثات العضوية تزداد كفاءتها بزيادة شدة الضوء ، لأن عدد الفوتونات الداخلة إلى جزيئه الصبغة تزداد بزيادة شدة الضوء المستعمل في عملية المعالجة وبالتالي تزداد نسبة الإزالة⁽¹⁰⁶⁾. لذلك سرعة إزالة اللون تعتمد على عدد الفوتونات الداخلة إلى جزيئه الصبغة وقابليتها على تكسير الأواصر الكروموفورية الموجودة في جزيئه الصبغة⁽¹⁰⁷⁾. بينت النتائج أنّ أعلى نسبة إزالة تحققت عند استعمال مصباح UV قدرته 12 واط وشدته 173.711 مل واط/سم² ، حيث بلغت نسبة إزالة صبغة الأزور B 96% وأقل نسبة إزالة عند استعمال مصباح UV قدرته 4 واط وشدته 113.739 مل واط/سم² ، حيث بلغت

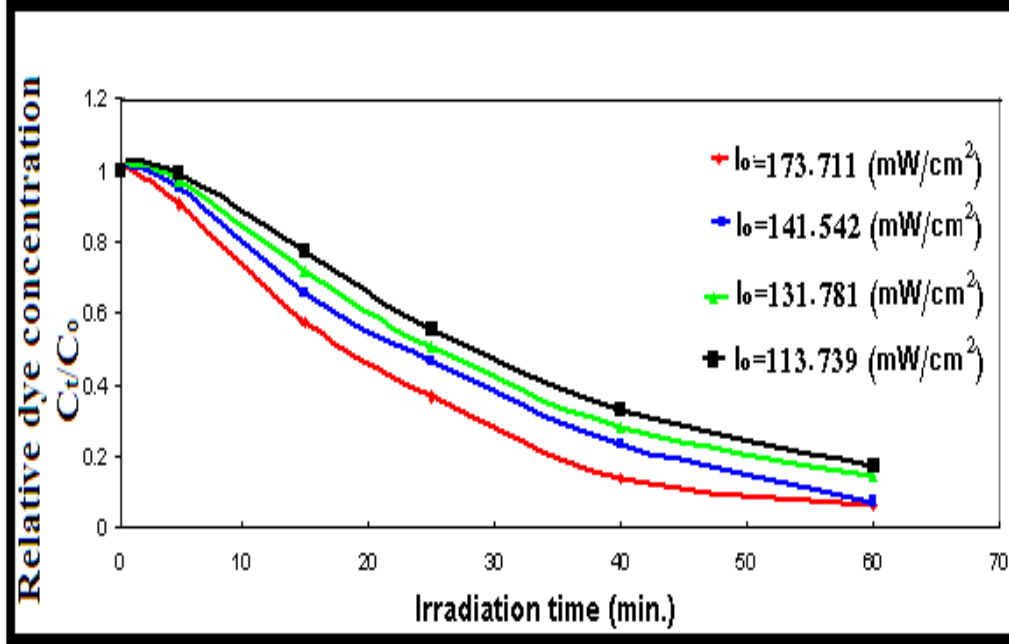
- نسبة إزالة صبغة الأزور B 87.1% . والنتائج موضحة في الأشكال (3-23) .
(3-25) .



الشكل 3-23: تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ عند $T=298 K$ و $F=160 L/h$.



الشكل 3-24: تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الإزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ عند $T=298 K$ و $F=160 L/h$.

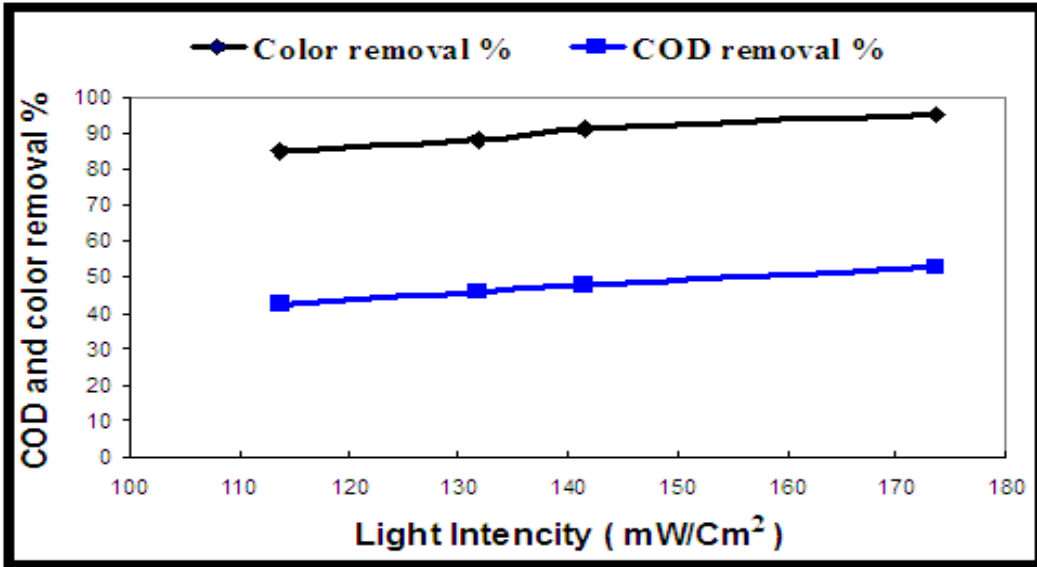


الشكل 3-25: تأثير تغير شدة الضوء النسبي C_t/C_0 مع الزمن على إزالة اللون لصبغة الإزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ عند $T=298 K$ و $F=160 L/h$.

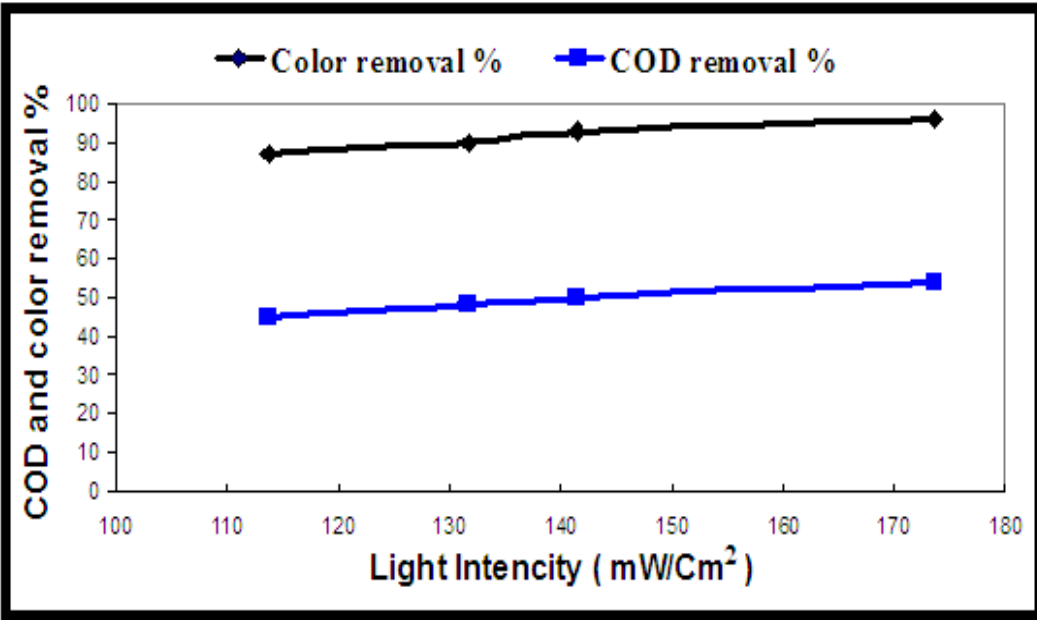
وكذلك أوضحت النتائج أن نسب إزالة COD لتلك الصبغات تزداد بزيادة شدة

الضوء المستعمل بسبب زيادة أكسدة الصبغة⁽¹⁰⁶⁾. وكما موضح بالأشكال

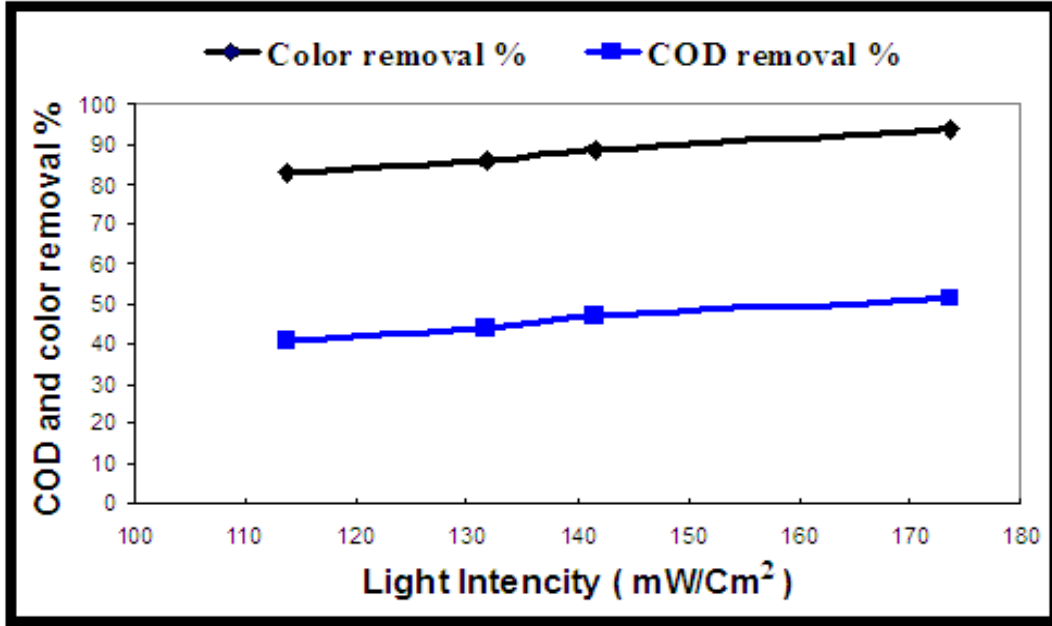
. (28-3)-(26-3)



الشكل 3-26: تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور A بوجود UV/ClO₂ وبتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $F=160 L/h$.



الشكل 3-27: تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور B بوجود UV/ClO₂ وبتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $F=160 L/h$.



الشكل 3-28: تأثير تغير شدة الضوء على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 وبتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $T=298 K$ و $F=160 L/h$.

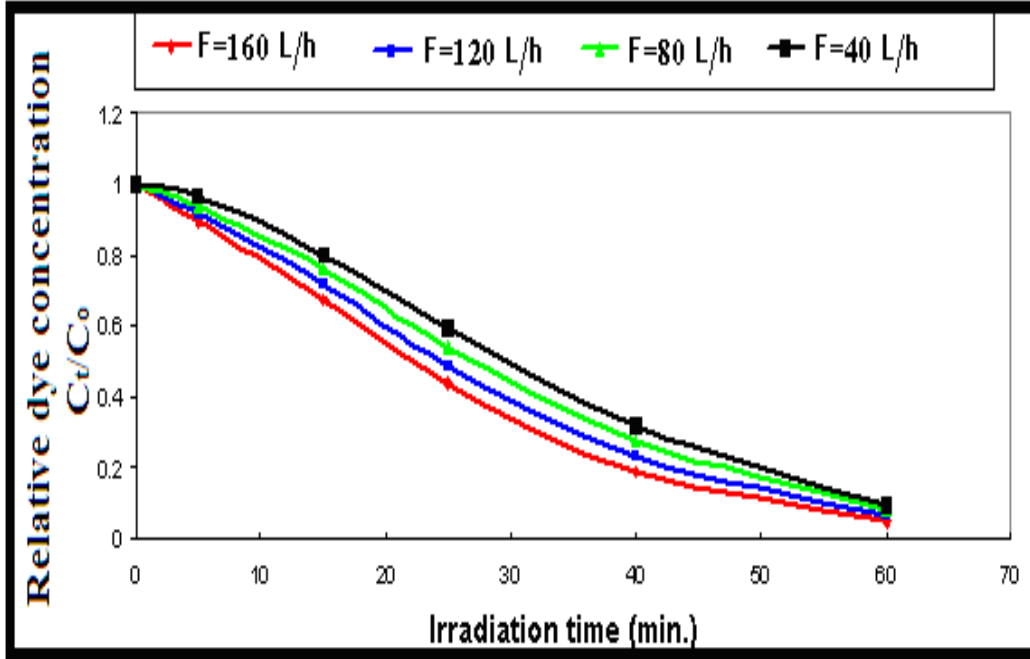
3-4 : تأثير سرعة سريان الغاز

Effect of Flow Gas Rate

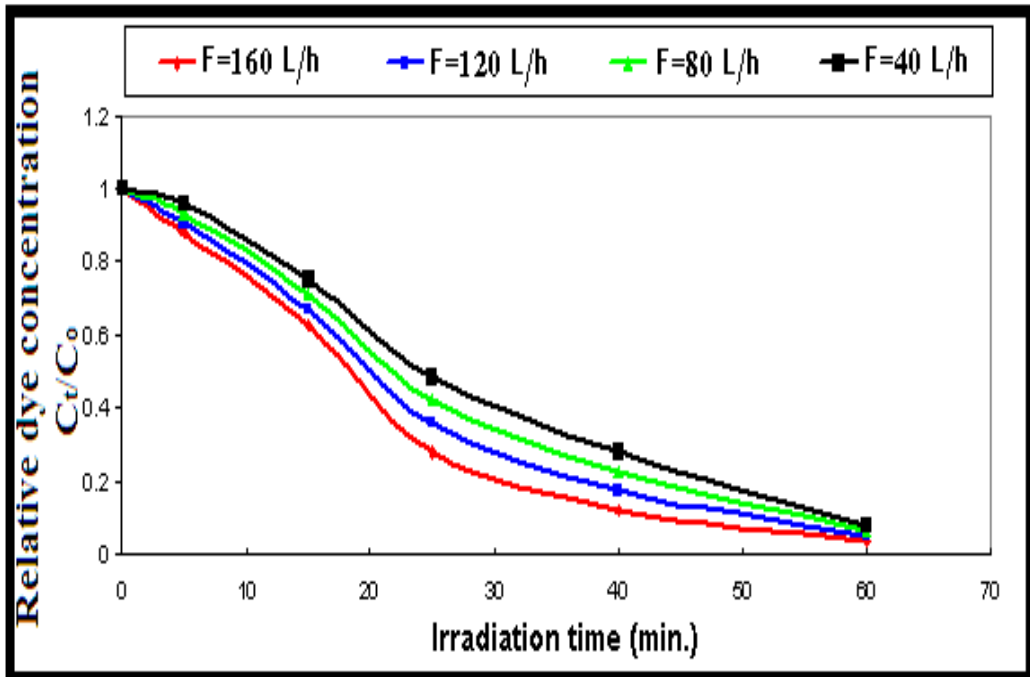
أثبتت النتائج أنَّ سرعة إزالة اللون تعتمد على كمية الهواء الداخلة في توليد ثنائي أوكسيد الكلور ، فعند زيادة كمية الهواء من 40 إلى 160 لتر/ساعة زادت نسبة إزالة اللون ولجميع الأصباغ على النحو الآتي :

1. صبغة الأزور A ارتفعت نسبة الإزالة من 90.7% إلى 95.1% .
2. صبغة الأزور B ارتفعت نسبة الإزالة من 91.8% إلى 96.1% .
3. صبغة الأزور C ارتفعت نسبة الإزالة من 90.2% إلى 93.9% .

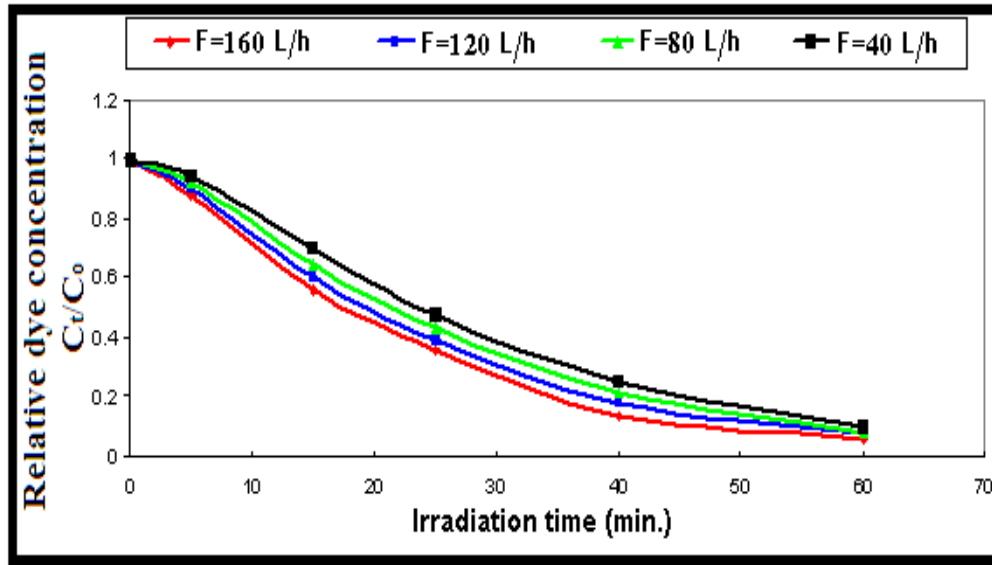
والنتائج موضحة بالأشكال من 3-29 إلى 3-31 .



الشكل 3-29: تأثير تغيير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الإزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.

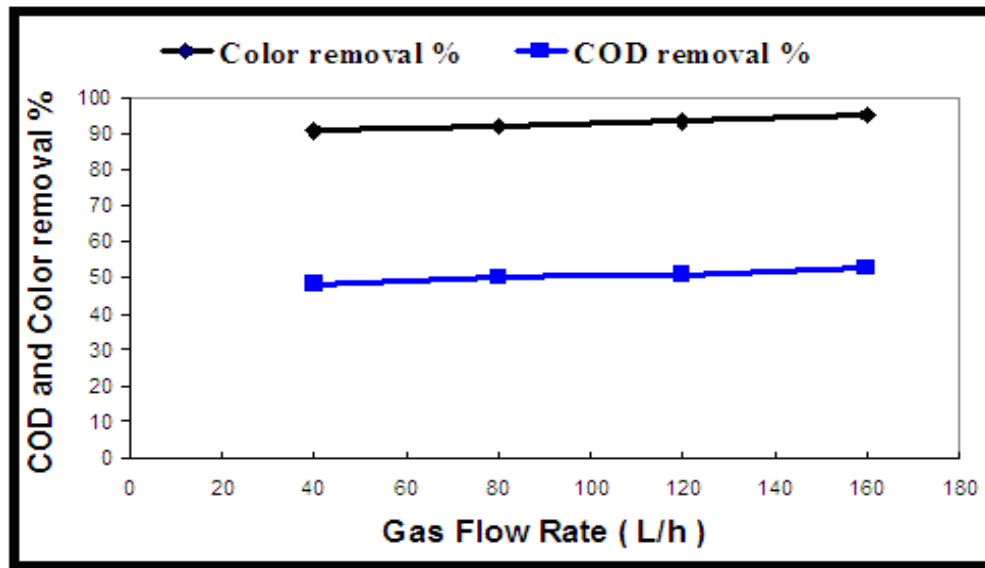


الشكل 3-30: تأثير تغيير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الإزور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.

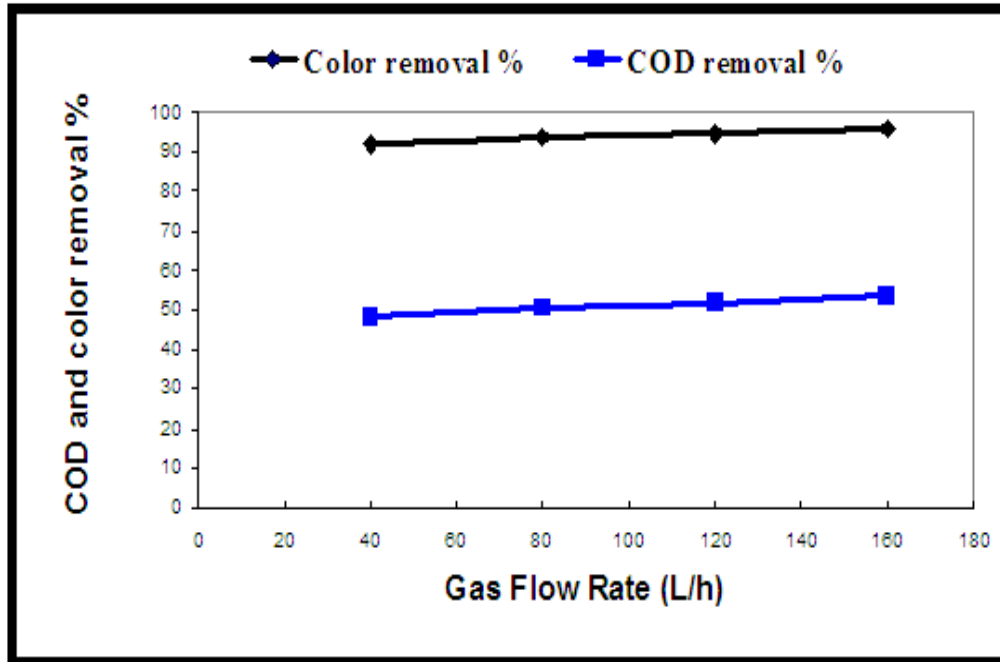


الشكل 3-31: تأثير تغير سرعة الغاز النسبي C_t/C_0 على إزالة اللون لصبغة الأزور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.

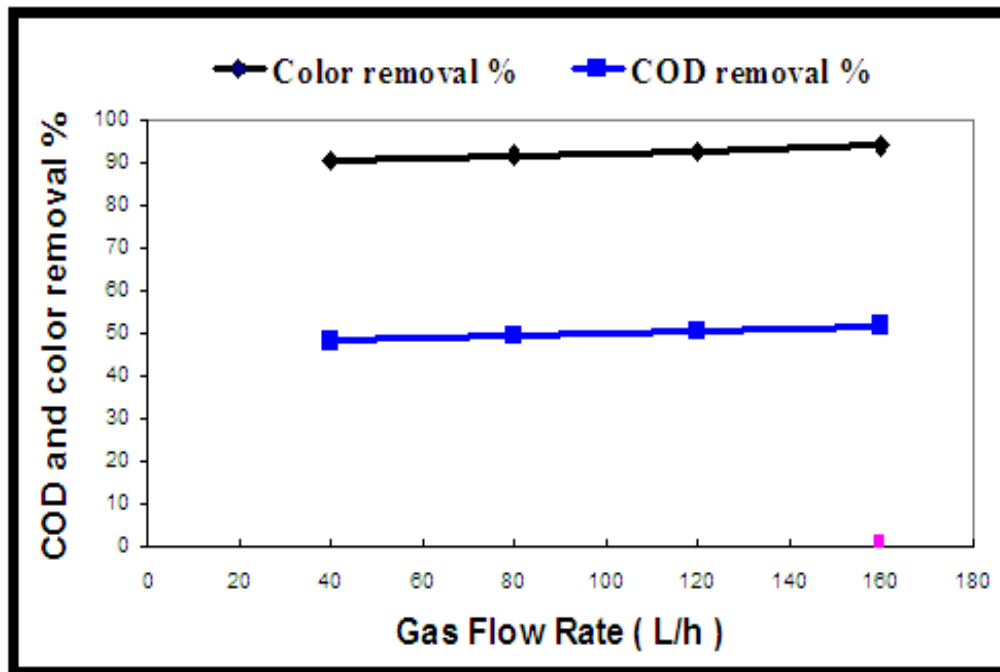
وقد وجد أنّ نسبة إزالة COD تزداد بزيادة سرعة الغاز أيضا ولكنها لا تبلغ قيمة عالية بسبب عدم إكمال أكسدة الصبغة أكسدة تامة إلى H_2O و CO_2 . والأشكال (32-3) - (34-3) توضح النتائج.



الشكل 3-32: تأثير تغير سرعة الغاز على النسبة المئوية لإزالة اللون و COD لصبغة أزور A بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.



الشكل 3-33: تأثير تغيير سرعة الغاز على النسبة المئوية المنوية لإزالة اللون و COD لصبغة ازور B بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.

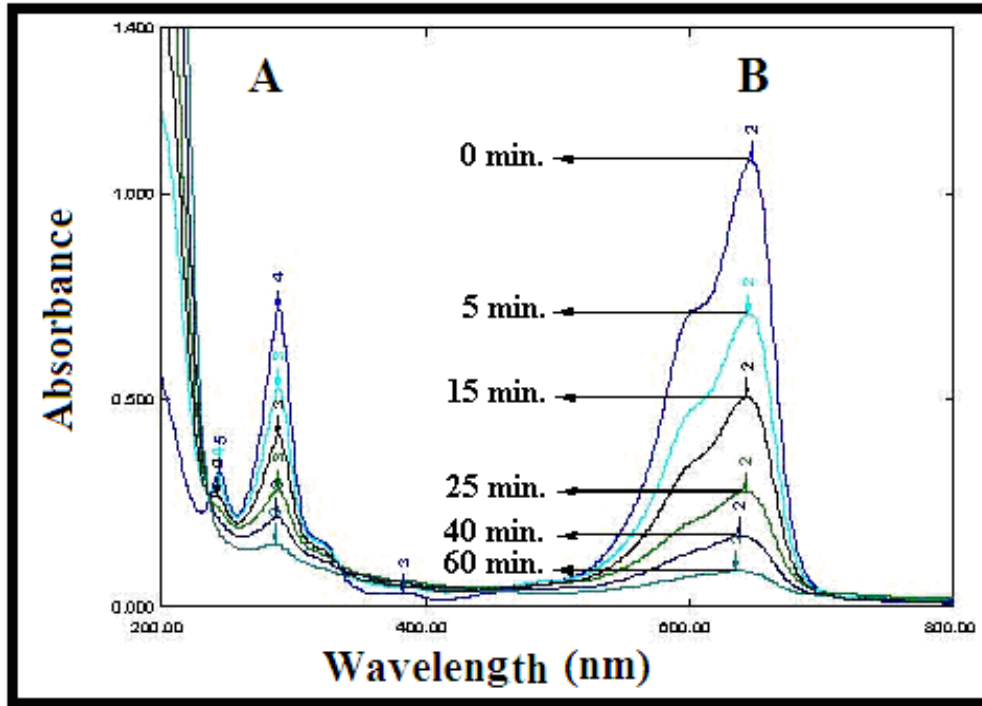


الشكل 3-34: تأثير تغيير سرعة الغاز على النسبة المئوية المنوية لإزالة اللون و COD لصبغة ازور C بوجود UV/ClO_2 بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ و $I_0 = 173.711 \text{ mW/cm}^2$ و $T = 298 \text{ K}$.

3-5. الانتقالات الالكترونية

Electronic Transfer

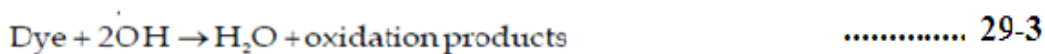
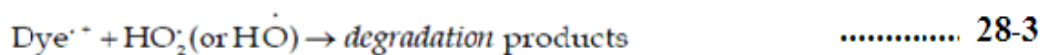
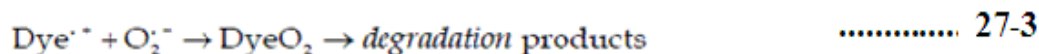
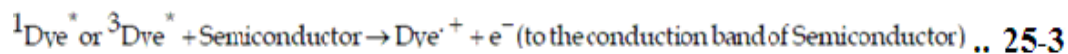
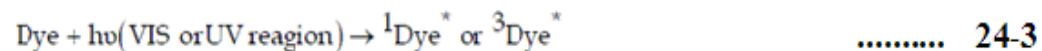
أوضحت نتائج هذه الدراسة أنّ الانتقالات الالكترونية عند تعرض الأصباغ إلى غاز ثنائي أكسيد الكلور والأشعة فوق البنفسجية (UV/ClO₂) هي انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ حيث أن القمة A هي انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ والقمة B هي انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ والذي يدل على ذلك هو الإزاحة نحو الطول الموجي الأكبر أي الإزاحة الحمراء (Red Shift) كما موضح في الشكل 3-36 ، ويعزى نقصان مساحة القمتين مع الزمن إلى تحطم الأصباغ مما أدى إلى نقصان الانتقالات الالكترونية .



الشكل 3-35: طيف إمتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لصبغة الإزور B

والمعادلات من 24-3 إلى 31-3 توضح ميكانيكية تحطم الأصباغ عند تعرضها

للأشعة فوق البنفسجية (108).



الفصل الرابع

الاستنتاجات والتوصيات

Conclusions and Recommendations

1-4 الأستنتاجات

Conclusions

- 1- إنَّ عملية إزالة الألوان للصبغات المستعملة تتأثر بالعديد من العوامل منها تركيز الصبغة ودرجة الحرارة وشدة الضوء المستعمل وسرعة الغاز المار .
- 2- كلما زاد تركيز الصبغة قلة نسبة الإزالة لأن زيادة تركيز الصبغة يؤدي إلى استهلاك كمية أكبر من العامل المؤكسد وتقلل من اختراق الضوء لجزيئات الصبغة وبالتالي تقل نسبة الإزالة.
- 4- وجد أنَّ نسبة الإزالة تزداد مع زيادة كل من درجة الحرارة و سرعة الغاز المار وشدة الضوء المستعمل.
- 5- بصورة عامة تزداد نسبة إزالة COD لجميع الصبغات بزيادة درجة الحرارة وسرعة الغاز وشدة الضوء ، فقط للتركيز تزداد بنقصان التركيز .
- 6- تم تحقيق أعلى نسبة إزالة للون وCOD لصبغة الإزور B بالمقارنة مع صبغات الإزور A و C حيث بلغت نسبة إزالة اللون لصبغة الإزور B 97.8 % و COD 60.8 % .

2-4 التوصيات

Recommendations

- 1- إجراء دراسات مستقبلية لتقنية UV/CIO₂ من خلال تغير الآتي :-
 - تغير تركيز ثنائي أوكسيد الكلور .
 - استبدال مصدر الأشعة فوق البنفسجية بمصدر الموجات الدقيقة أو الموجات فوق الصوتية في عملية التشعيع لإزالة الملوثات العضوية بصورة عامة.
 - استعمال مواد محفزة غير متجانسة مثل أيونات الحديد والمغنيسيوم مع غاز ثنائي أوكسيد الكلور المحتث بالموجات الدقيقة أو الموجات فوق الصوتية وللغرض نفسه المذكور أعلاه.
- 2- تصميم مفاعلات ضوئية بحجم أكبر ذات كفاءة عالية وبكلفة أقل تعتمد في عملها على ضوء الشمس مثلاً كمصدر للتشعيع.
- 3- إزدواج تقنية UV/CIO₂ الضوئية مع طرائق أخرى لأزالة الملوثات مثل الأمتزاز والتخثير والترشيح بأنواعه لتحقيق إزالة أفضل.

4- إجراء بحوث متقدمة بأستعمال عوامل محفزة متجانسة مثل تقنية UV/ClO_2 الضوئية بوجود بيروكسيد

الهيدروجين ($UV/ClO_2/H_2O_2$) أو بوجود الأوزون ($UV/ClO_2/O_3$).

6- أستخدام مواد نانوية مثل نانو TiO_2 في عملية إزالة الملوثات والأصباغ والمبيدات والمخلفات

النفطية .

7- إدخال تقنية الحقن الجرياني في قياس تركيز الملوثات خلال المعالجة وذلك لضمان دقة أكبر في القياسات.

8- تطبيق تقنيات المعالجة على النظام البيئي بأستعمال المتدفقات الصناعية الملوثة.

References المصادر

1. FalkenMark, M. & Rockstrom, J. (2004). Balancing water for humans and nature the new approach in ecohydrology, Earthscan, London, 21-24.
2. Ahmed, H.Y. & Muhammad, I.H. (2010). Study in fact of drinking water in some regions of Baghdad city, The Iraqi magazine for the marking research and protect, 3(2): 228-243 .
3. Srikumaran, N. & Dhrani, G. (2011). Decolorization of textile dye by white rot fungi . of applied technology in environmental sanitation, 1(4): 361-370 .
4. Zollinger H. (1987). Colour chemistry-synthesis, properties of organic dyes and pigments, VCH Publishers, New York, 92-100.
5. Gomez, V. ; Larrechi, M. S. & Callao, M. P.(2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, Chemosphere, 69(7): 1151-1158.
6. Dhale, A.D. & Mahajani, V.V. (1999). Reactive dye house wastewater treatment use of hybrid technology: membrane sonication followed by wet oxidation, Ind. Eng. Chem. Res., 38(5): 2058-2064 .
7. Karim, M.M. ; Das, A.K. & Lee, S.H. (2006). Treatment of colored effluent of the industrial in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons, Anal. Chem. Act., 576(1): 37-42 .
8. Anliker, R. (1979). Ecotoxicology of dye stuffs- a joint effort by industry, Ecotoxicol Environ. Safty, 3(1): 59-74 .
9. Lin, S. H. & Lin, C.M. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, Water Res., 27 (21): 1743-1748 .

10. Mishra, G. & Tripathy, M. (1993). A critical review of the treatments for decolouration of the textile effluent, *Colourage*, 40: 35-38 .
11. Willmott, N. ; Guthrie, J. & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to color removal from textile effluent, *J. Soc. Dye Colour*, 114: 38-41 .
12. Poots, V. J. P. ; Mckay, G. & Healy, J.J. (1976). The removal of acid dye from effluent, using natural adsorbent-1, *Water Res.*, 10: 1061-1066 .
13. Reife, A. (1993). Dyes Environmental Chemistry, *Othmer encyclopedia of chemical technology*, 8: 753-784.
14. So, C.M. ; Cheng, M.Y. & Wang, P.K. (2002). Degradation of azo dye Procin Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 46: 905–912.
15. Kang, S.F. ; Liao, C.H. & Chen, M. C. (2002). Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process *Chemosphere*, 46(6): 923–928.
16. Liwensky, A. A. (2007). Hazardous materials and wastewater : treatment. Removal and analysis, Chapter 5, Nova Science Publishers Inc. P. 149.
17. Geopaul, N. (1980). Some methods for utilization of waste from fiber and fiber waste from other crops, *Agri. Wastes* , 2: 313-318 .
18. Prado, A.G.S. ; Torres, J.D. ; Faria, E.A. & Dias, S.C.L. (2004). Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin jand chitosan, *J. Colloid Interf. Sci.*, 277: 43-47.
19. Kestioglu, K., Yonar, T. & Azbar, N. (2005). Feasibility of jPhysico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40: 2416- 2409 .
20. Kusvuran E. ; Gulnaz, O. , Irmak, S. ; Atanur, O. M. ; Yavuz, H. I. & Erbatur, O. (2004). Comparion of several advanced oxidation

- processes for the decolorization of Reactive red 120 Azo dye aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 109: 85-93.
21. Garcez, A. S. ; Lage-Marques, J. L. ; Jorge , A.O. C. & Ribeiro, M.S. (2006). Efficiency of NaOCl and laser assisted photosensitization on the reduction of *Enterococcus faecalis* in vitro, *Oral Surg., Oral Med., Oral Pathol., Oral Radiol. Endodontol*, 102: 93–98.
 22. Slokar, Y. M. & Majcen Le Marechal, A. (1998). Methods of decoloration of textile wastewater, *Dyes and Pigments*, 37 : 335-356, ISSN 0143-7208 .
 23. Joshi, M. ; Bansal, R. & Purwar, R. (2004). Color removal from textile effluents, *Indian Journal of Fiber Textile research*, 29: 239-259, ISSN 0971-042 .
 24. Singh, H. (2006). *Mycoremediation-Fungal Bioremediation*, P. :421-471, Wiley Interscience, ISBN-13:978-0-471-75501-2, Hoboken
 25. Robinson, T. ; Chandran, B. & Nigam, P. (2001). Studies on the production of enzymes by white-rot fungi for the dcolourisation textile dyes . *Enzyme and Microbial technology*, 29: 575-579 , ISSN 0141-0229 .
 26. Zhou H. & Smith D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1: 247-264 .
 27. Techcommentary.(1996). Advanced oxidation processes for treatment of industrial wastewater, An EPRI community Environ. Centre publ. No. 1.
 28. Neamtu, M. ; Yediler, A. ; Siminiceanu, I. ; Macoveanu, M. & Kettup, A. (2004). Decolorization of dispersed 354 azo dye in water by several oxidation processes, A comparative study, *Dyes Pigments*, 60: 61-68.
 29. Fox, M.A. & Dulay, M.T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Review*, 93(1): 341-357.

30. Gogate, P.R. & Pandit, A.B. (2004). A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I : Oxidation Technologies Ambient Conditions, *Advance in Environmental Research*, 8: 501-551, ISSN 1093-0191 .
31. Arslan, I. & Balcioglu, I.A. (2000). Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes. *Desalination*, 130 : 61- 71.
32. Andreozzi, R. ; Insola, A. ; Caprio, V. & Amore, M.G.D. (1991). Ozonation of. Pyridine Aqueous Solution: Mechanistic and Kinetic Aspects. *Water Res.*, 25(2): 655-659 .
33. Gottschalk, C. ; Libra, J. A. & Saupe, A. (2000). *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH.
34. Steahlin, J. & Hoigne, J. (1982). Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16: 676-681, ISSN 0013-936X .
35. Stowell, J.P. & Jensen, J.N. (1991). Dechlorination of Chlorendic Acid with Ozone, *Water Res.*, 25: 83-90 .
36. Andreozzi, R. ; Caprio, V. ; Insola, A. & Marotta, R. (1999). Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53: 51- 59.
37. Jans, U. & Hoigne, J. (1998). Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into HO• radicals Ozone, *Sci. Eng.*, 20: 67–90.
38. Mohey EI-Dein, A. ; Libra, J.A. & Wiesmann, U. (2003). Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere*, 52: 1069-1077.
39. Yonar, T. (2010). Treatability Studies on Traditional Hand-Printed Textile Industry Wastewaters Using Fenton and Fenton-Like Processes: Plant Design and Cost Analysis, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(12): 2758-2768.

40. Parsons, S. (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, 1st ed., IWA Publishing, London, UK.
41. Hirvonen, A. ; Tuhkanen, T. & Kalliokoski, P. (1996). Treatment of TCE and CE-contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes, Water Sci. Technol., 33: 67–73.
42. Nicole, I. ; De Laat, J. & Dore, M. (1991). Evaluation of reaction rate constants of •OH radicals with organic compounds in diluted aqueous solutions using H₂O₂/UV process, In Proc. 10th Ozone World Congr., Monaco, 1: 279–290.
43. Murugandham, M. & Swaminathan, M. (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process, Dyes and Pigments, 62: 269-275 .
44. Mandal, A. ; Ojha, K. ; De, A.K. & Bhattacharjee, S. (2004). Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process, Chem. Eng. Journal, 102: 203–208.
45. Mokriani, M. ; Oussi, D. & Esplugas, S. (1997). Oxidation of Aromatic Compounds with UV Radiation/ Ozone/ Hydrogen Peroxide, Water Sci. Technol., 35: 95-102.
46. Pignatello, J.J. ; Oliveros, E. & Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 36: 1-84.
47. Shaw, C. ; Carliell, C. & Wheatley, A. (2002). Anaerobic / Aerobic Treatment of Coloured Textile Effluents Using Sequencing Batch Reactors, Water Res., 36: 1993- 2001.
48. Zhou, H. & Smith, D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1: 247-264.
49. Techcommentary ,(1996).Advanced oxidation processes for treatment of industrial wastewater. An EPRI community Environmental Centre publ. No. 1.

50. Zahraa, O. ; Chen, H.Y. & Bouchy, M. (1999). Adsorption and photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane on suspended TiO₂. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4: 167-173 .
51. Keis, K., Bauer, C. ; Boschoo, G. ; Hagfeldt , A. ; Westermarck , K. ; Rensmo, H. & Sieghahn, H. (2002). Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications , *J. photochem. Photobiol* , 148: 60 .
52. Diffey, B.L. (2002). Sources and Measurement of Ultraviolet Radiation Methods , 28: 4-13.
53. Sharpless C.M. & Linden, K.G. (2001). UV photolysis of nitrate: effects of natural organic matter and dissolved inorganic carbon, and implications for UV water disinfection. *Environ. Sci. Technol.*, 35(1) : 2949-2955.
54. Faust, B.C. and Hoigne, J. (1990). Photolysis of Fe complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain *Atmos. Environ.* ,24: 79-89.
55. USEPA.(2003). Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, USEPA.
56. Gendre, M.F.(2006). Two Centuries of Electric Light Source Innovations, Eindhoven University of Technology, 19.
57. Gaede, H. C. ; Song, Y.Q. ; Taylor, R.E. ; Munson, E.J. ; Reimer , iJ.A. & Pines, A. (1995). High-field cross polarization NMR from laser-polarized Xenon to surface nuclei., *Appl. Magnetic Resonance*, 8: 373-384.
58. White, G.C. (1992). Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
59. Werner, R. H. (1992). Photo-oxidation of Organic Compounds in Water and Air Using Low-Wavelength Pulsed Xenon Lamps. Presented at the ACS Symposium on Aquatic and Surface Photochemistry, San Francisco.
60. Hoehn, R.C. (1992). Chlorine Dioxide Use in Water Treatment: Key Issues. Conference proceedings, Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues: Second International Symposium. Houston, TX .

61. AWWA. (American Water Works Association).(1995). AWWA Standard B303-95:Sodium Chlorite .
62. Lide, D.L. (1990). CRC Handbook of Chemistry and Physics. (editor), Seventy-first edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
63. Werehoff, K.S. & Singer, P.C. (1987). Chlorine Dioxide Effects on THMFP, TOXFP and the Formation of Inorganic By-Products. J. AWWA, 79(9):107.
64. Aieta, E. & Berg, J.D. (1986). A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. J. AWWA, 78(6):62-72.
65. Gates, D.J. (1989). Chlorine Dioxide Generation Technology and Mythology. Conference. proceeding, Advances in Water Analysis and Treatment, AWWA, Philadelphia, PA.
66. National Safety Council Data (1967). Sheet 525 - ClO₂ .
67. DeMers, L.D. & Renner, R. (1992). Alternative Disinfectant Technology for Small Drinking Water Systems . AWWARF, Denver, CO.
68. Knocke, W.R. & Iatrou, A. (1993). Chlorite Ion Reduction by Ferrous Ion Addition. AWWARF, Denver, CO.
69. Masschelein, W.J. (1998). Unit Processes in Drinking Water Treatment . Marcel Decker D.C., New York, Brussels, Hong Kong .
70. Gallagher, D.L. ; Hoehn, R.C. & Dietrich, A.M. (1994). Sources, Occurrence, and Control of Chlorine Dioxide By-Product Residuals in Drinking Water, AEEARF, Denver, CO.
71. Roberts, P.V. ; Aieta, E.M. J.D. ; Berg, & Chow, B.M. (1980). Chlorine Dioxide for Wastewater Disinfection: A Feasibility Evaluation, Stanford University Technical Report 251. October.
72. Ghandbari, E. H. (1983). Reactions of Chlorine and Chlorine Dioxide with Free Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and

- Triglycerides, Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, R. L. Jolley, et al. (editors), Lewis, Chelsea, MI.
73. Clinton, M. B. (2008). M.Sc. Thesis, Ozone hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium and copper complex dyes, University of Alabama.
74. APHA ; AWWA ; WEF, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation. Washington DC., USA.
75. Tambosi, J. L. ; Gebhardt, W. ; Moreira, R. ; Jose, H. J. & Schroder, H. F. (2009). Physicochemical and advanced oxidation process: A comparison of elimination results of antibiotic compounds following an MBR treatment. *Ozone Sci. Eng.*, 31 (6): 428-435 .
76. Sheng H.L. & Chi, M.L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Res.*, 27: 1743 – 1748.
77. Perkowski, J. & Kos, L. (2003). Decolouration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11: 67-71.
78. Jakob, L. ; Hashem, T.M. ; Kantor, M.M. & Braun, A.M. Proc. (1992). Symposium Aquatic and Surface Photochemistry: 108-111. ACS Meeting, San Francisco.
79. UV lamps from SEN lights, SEN Lights is represented in Europe , Crystec Technology Trading GmbH.
80. Williams, A. T. ; Winfield, R. S. A. & Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer, *Analyst*. 108: 1067- 1071.

81. Zaleska, A. ; Nalaskowski, J. ; Hupka, J. & Miller, J.D. (2009). Photodegradation of lauric acid at an anatase single crystal surface studied by atomic force microscopy. *Appl. Catalysis B: Environ.*, 88: 407- 412.
82. Tekoglu, O. & Ozdemir, C. (2010). Wastewater of Textile Industry and Its Treatment Processes. Ohrid, Republic of Macedonia: 1-10 .
83. John Stone. (2001). *The Chemistry of Chemical Oxygen Demand*.
84. Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B. & Keller, J. (2005). Photooxidation of reactive azo-dye from the textile industry using UV/H₂O₂ technology: process optimization and kinetics, *J. water and Environ. Technol.* , 3(1):1-7.
85. Nogueira, R.F.P. ; Silva, M.R.A. & Trovo, A.G. (2005). Influence of the Iron Source on the Solar Photo-Fenton Degradation of Different Classes of Organic Compounds, *Solar Energy*, 79 : 384-392.
86. Riyas, S. ; Krishnan, G. & Mohan-Das, P.N. (2008). Liquid Phase Photooxidation of Toluene in the Presence of Transition Metal Oxide Doped Titania. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19 (5):1023-1032.
87. Granite, E. J., Pennline, H.W., McLaren, C.R. & Pittsburgh, PA. (2006). The PCO process for photochemical removal of mercury from flue gas, DOE /NETL Mercury Control Conference .
88. Hussein, B. S. (2011). MSc. Thesis, Removal of color textile dyes by using oxidation processes and UV radiation . University of AL Qadisiya, Iraq .
89. Cortes, S. ; Sarasa, J. ; Ormad, P. ; Gracia, R. & Ovelleiro, J. (1998). Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/CAT for the oxidation of chlorobenzenes in water, In *Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatm.*, September 23–25, Poitiers, France: 14–15.

90. Azal, S. (2013). MSc. Thesis, Kinetics of photochemical degradation of azure dyes aqueous solution by using advance technique. University of AL Qadisiya, Iraq .
91. Behnajady, M.A.; Modirshahla, N.; Shokri, M. & Vahid, B. (2008). Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiency of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of amodel contaminant from textile industry. Global NEST Journal. 10(1): 8-15.
92. Zhihui, A.; Peng, Y. & Xiaohua, L. (2005a). Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method, J. Hazard. Mater B, 124 : 147–152.
93. Sahib, I. J. (2013). M.Sc, Thesis, Photooxidation of textile dyes by UV–enhanced ozonation : optimization and kinetics study, University of AL-Qadisiyah, Iraq .
94. Edwards, J.C. (2000). MSc. Thesis, Investigation of Color Removal by Chemical Oxidation for Three Reactive Textile Dyes and Spent Textile Dye Wastewater, University of Virginia .
95. Sergio, N. ; Alvaro, A. & Garcia, H. (2009). Chlorine dioxide reaction with selected amino acids in water, J. Hazard. Mater. 164(2) : 1089-1097 .
96. Hoigne, J. & Bader, H. (1994). Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OClO) in water -1. rate constant for inorganic and organic compounds. Water Res., 28 : 45-55 .
97. APHA – AWWA – WPCF. ,(1985)." Standard methods for the examination the of water and wastewater". 16th edition, Washington DC .
98. Kansal, S.K., Singh, M. & Sud, D. (2007). Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous

- phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 581-590 .
99. Shen, Y.S. & Wang, D.K. (2002). Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process, *J. Hazard. Mater.*, 89: 267- 277.
100. .Shu, H.Y. , Huang ,C.R. & Chang, M. C. (1994). Declorization of Mono-azo dyes in wasterwater by advanced oxidation process : a case study of Acid Red 1 and Acid Yellow, *Chemosphere* ,29 jkkn (12): 2597.
101. Mandal, A., Ojha, K., De, A.K. & Bhattacharjee, S. (2004). Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 102: 203– 208.
102. Oguz, E., Tortum A. & Keskinler, B. (2008). Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic of substa- -nces substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network , *Journal of Hazardous Materials*, 157: 455-463 .
103. Sheng, H.L. & Chi, M.L. (1993).Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation.*Water Res.*, 27: 1743 – 1748.
104. Trillas, M., Peral, J. & Domenech , X. (1995). Redox Photodegradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic Acid Over TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.*, 5(4): 377-387.
105. Chen, D. & Ray, A. (1998). Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension, *Wat. Res.*, 32(11): 3223- 3234 .
106. Glatzmaier, G.C. ; Nix, R.G. & Mehos, M.S. (1990). Solar destruction of hazardous chemicals. *J. Environ. Sci. Health A*, 25: 571-581.

107. Sharma, D. ; Bansal, A. ; Ameta, R. & Sharma, H. S. (2011). Phot-catalytic degradation of Azure B using Bismuth oxide Semicond-Semiconducting Power, International Journal of Chem. Tech. Research, 3 (2): 1008-1014 .
108. Hussein, F.H. (2011). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater , Advances in Treating Textile Effluent, Prof. Peter Hauser (Ed.) , InTech. Chapter six : 120-121 .

Abstract

This research was directed to investigate the efficiency of UV in combination with chlorine dioxide (UV/ClO₂) for decolorizing of aqueous solution textile dyes (Azure A,B&C) . The aim of the research was to find the best method of treatment to reach mineralization .

All the experiments had been done by using photoreactor provided with ultraviolet source of low pressure mercury-lamp (LPML) at 298K. The study included the investigating effects of dye concentration, temperature , rate flow of gas and light intensity . Complete degradation has been achieved in a somewhat short period alternatively 60 min . The maximum removal of color in higher temperature at T=318 K was found and the best results had been achieved in these conditions. The results showed that rate of removal increased with of decreasing of initial dye concentration , and also the ratio of removal increased with increasing in temperature,

The activation energy for degradation of different aqueous solution was found as follows:

A=19.470, B=18.470 & C = 20.668 kJ/Mole . Moreover, it was noticed that with the increase of both air flow rate velocity and incident light intensity ,the ratio of removal increases for all dyes used . The decolourization reaction was found to follow pseudo first order kinetics with respect to the dye concentration . The important of all the previous effects had been applied on chemical oxygen demand (COD). The ratio of COD removal associates positively with the ratio of removal for all dyes .

Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Al-Qadisiya



Induced Photocatalytic Oxidation of Aqueous Solutions of Thiazine Compounds

A Thesis

*Submitted to the Council of the College of Education -
University of AL-Qadisiya in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master in Chemistry*

By

*Hadeel Abdalameer Khayoon
Supervisor*

Prof.

Dr.Hassan A. Habeeb

1435 A.H

2014 A.D

