مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (5) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (5) 2017

مساهمة في إزالة قساوة المياه باستخدام الرماد المتشكل من المواقد الحطبية

الدكتور محمد هشام أبظلي *
عبدالله محمد بريمو**

(تاريخ الإيداع 16 / 8 / 2017. قُبِل للنشر في 25 / 10 /2017)

□ ملخّص □

تهدف الدراسة إلى إمكانية استخدام الرماد المتشكل من حرق الحطب و مخلفات التقليم المختلفة في إزالة قساوة المياه .

تم في هذا البحث توصيف الرماد (ناتج عن حرق مخلفات من شجرتي البلوط و السنديان) لتحديد نسب المكونات الداخلة فيه باستخدام عدة تقانات منها XRD و مطيافية اللهب و المعايرات الحجمية و غيرها .

حدد زمن خلط الطورين المثالي عبر وضع كمية محددة من الرماد إلى مياه شديدة القساوة حيث تم معايرة قساوة المياه خلال أزمنة مختلفة (0.5,1,2,3,4,5) ساعة و كان الزمن المثالي لخلط الطورين عند3ساعات .

عينت نسب الإزالة و ذلك بتثبيت زمن خلط الطورين و بإضافة بشكل مباشر الكميات التالية من الرماد (0.5;1;2;3;5;7;10;15;20;25) غرام إلى 200 مل من مياه شديدة القساوة و تبين أن نسبة الإزالة تزداد بشكل طردي بازدياد كمية الرماد المضاف و بلغت نسبة الإزالة ما يقارب 50% عند استخدام واحد غرام من الرماد حتى الوصول إلى نسبة إزالة كاملة قدرها 100% عند استخدام 25 غرام من الرماد .

الكلمات المفتاحية : مياه ، قساوة مياه ، رماد .

* أستاذ – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – سورية
** طالب ماجستير – قسم الكيمياء البيئية – المعهد العالي لبحوث البيئة– جامعة تشرين–سورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (5) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (5) 2017

Contribution in removal water hardness by soda ash which formed from hearth firewood

Dr. Muhammad Hicham Abazli*
Abdullah Muhammad Primo**

(Received 16 / 8 / 2017. Accepted 25 / 10 /2017)

□ ABSTRACT □

This study aims to use the ash formed from the burning of firewood and the different pruning residues to remove the hardness of water

Soda ash was characterized using different techniques, including XRD,flame spectroscopy , volume titration and others.

These methods aim to determine the composition of the ash and the components which are contributing to the removal process.

The optimum mixing time was determined using certain amount of soda ash to the hard water and the water hardness was determined in the rang of time (0.5, 1, 2, 3, 4 and 5h) where the ideal time was 3 hours.

The removal ratios were determined when the mixing time of the two phases was 3 h, and adding directly the following quantities of ash (0.5,1,2,3,5,7,10,15,20,25) g to 200 ml of highly hardened water. The removal rate was increased by increasing the amount of added ash. The removal rate was approximately 50% when 1 g of ash was used and the complete removal rate of 100% was achieved when the amount of ash was 25 g.

Key words : water , hardness water , ash .

* **Prof. faculty of scince- dep. of chemistry-Tishreen Univ-Lattakia-Syria**
** **Postgraduate student-Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research-Tishreen Univ-Lattakia-Syria**

مقدمة:

لقد أصبحت قضية التلوث البيئي ذات أهمية بالغة على الصعيدين الإقليمي والعالمي وغدت مشكلة في كثير من بلدان العالم وبمستويات متفاوتة ، وأصبح النظام البيئي في كثير من بقاع الأرض عرضة للتلوث بسبب النشاط الصناعي ، وإهمال الأسس العلمية السليمة للوقاية من التلوث والتقاعس عن إتباع الأساليب العلاجية الصحيحة[1]. حيث أدى التصنيع السريع والتحضر إلى تدهور نوعية المياه والهواء والتربة، وأصبحت المياه الطبيعية ملوثة بالعديد من العناصر الثقيلة الناجمة عن النفايات الصناعية والتعدين ، وقد أدت الزيادة الهائلة في استخدام العناصر الثقيلة على مدى العقود القليلة الماضية في نهاية المطاف إلى زيادة تدفق العناصر المعدنية إلى البيئة[2].

إن الحاجة الملحة و المتزايدة لمياه الشرب جعلت الإنسان يبحث عن مصادر متجددة تلبي احتياجاته من هذا المركب الضروري و الأساسي في حياة الإنسان . و مع اختلاف هذه المصادر و تنوعها تباينت مواصفات المياه و نوعيتها و مدى صلاحيتها للشرب أو للاستخدامات الأخرى[3] .

يعد الماء كمادة كيميائية مذيباً جيداً للكثير من الأملاح و العناصر الموجودة في طبقات التربة و منها إلى المنطقة الجوفية ، إن وجود هذه الأملاح في المياه مرتبط بجريان المياه عبر طبقات التربة و حسب نوع الصخور التي تعبر من خلالها للوصول إلى المخزون الرئيسي للمياه الجوفية أو المسطح المائي و غيرها[4].

و لما كان استخدام مياه تحوي على نسب مرتفعة من الأملاح يؤدي إلى حدوث مشاكل صحية في جسم الإنسان فضلاً عن الطعم غير المقبول للمياه ، فكر الإنسان على مر العصور في طرائق كثيرة لحل هذه المشكلة و قام باستخدام كل ما يتوفر لديه من إمكانيات و موارد متاحة [5].

من أهم العناصر الكيميائية التي سببت للإنسان مشاكل كبيرة هي أملاح الكالسيوم و المغنزيوم و تسبب ما يسمى قساوة المياه[6] .

قساوة المياه water hardness:

تعرف بأنها مجموع تراكيز الأيونات القلوية (كالسيوم ، مغنزيوم ، باريوم ، سترانسيوم)[7] .

و على اعتبار أن عنصري الباريوم و السترانسيوم نادري الوجود في الماء فإن مجموع تركيز الكالسيوم و المغنزيوم في الماء على شكل بيكربونات (HCO_3^-) ، كلوريد ($C\ell^-$) ، كبريتات (SO_4^{-2}) ، سيليكا (SiO_2) ، نترات (NO_3^-) و غيرها من الأيونات الموجودة في المياه من المكونات الأساسية لقساوة المياه [8].

من أهم الآثار التي تتركها قساوة المياه هي الحد من تشكل الرغوة عند استخدام المنظفات و تخفيض كفاءة هذه المنظفات و بالتالي هدر كمية كبيرة من المياه[9].

تفسر هذه الظاهرة كيميائياً من خلال استبدال الكالسيوم و المغنزيوم للصوديوم الموجود في الصابون مما يؤدي إلى تشكل راسب و بالتالي يفقد الصابون فاعليته في التنظيف وفق التفاعل التالي [10]:

$$2R{-}COONa + Ca^{+2} \longrightarrow (R{-}COO)_2Ca\downarrow + 2Na^+$$

كذلك الأمر في حالة المنظفات الصناعية حيث وجود الكالسيوم يؤدي إلى تشكل راسب بنفس الآلية السابقة :

$$2R{-}SO_3Na + Ca^{+2} \longrightarrow (R{-}SO_3)_2Ca\downarrow + 2Na^+$$

يمكن ملاحظة قساوة المياه في بيوتنا من خلال الترسبات الكلسية على الجدران الداخلية للسخانات و في المكوى البخاري حيث تترسب الأملاح الكلسية على الفتحات الخاصة بالبخار مما يسبب إغلاقها[11] .

تصنف القساوة إلى نوعين مؤقتة و دائمة :

تعرف القساوة المؤقتة بأنها القساوة الناجمة عن وجود بيكربونات العناصر بشكل منحل في المياه ، أما القساوة الدائمة فهي القساوة الناجمة عن وجود أملاح أيونات كبريتات و كلوريدات و نترات و غيرها في المياه [11].

و يوضح الجدول (1) أنواع المياه حسب درجات القساوة المختلفة للمياه وفق منظمة الصحة العالمية (WHO) :[11]

الجدول (1) أنواع المياه حسب درجات القساوة وفق منظمة الصحة العالمية

درجة القساوة	كمية القساوة (تركيز $CaCO_3$ بـ mg/l)
مياه يسرة	0–50
مياه متوسطة اليسرة	50–100
مياه بقساوة ضعيفة	100–150
مياه بقساوة متوسطة	150–200
مياه قاسية	200–300
مياه شديدة القساوة	أكثر من 300

أهمية البحث و أهدافه:

أهمية البحث:

تتجسد أهمية هذا البحث بأنه يتناول دراسة إمكانية استخدام الرماد الناتج عن حرق الحطب (منظومة طبيعية) و متوفرة بكثرة لإزالة قساوة المياه ، إضافة إلى المساهمة في حماية البيئة والإنسان من تأثيراتهما الضارة ، وإمكانية الاستغناء عن الطرائق ذات الكلفة المرتفعة والابتعاد عن المواد الكيميائية واستبدالها بمنظومات طبيعية وبالتالي تطبيق مبادئ الكيمياء الخضراء.

أهداف البحث:

- دراسة خواص الرماد الناتج عن حرق الحطب في المواقد .
- دراسة إمكانية استخدام الرماد في تخفيض تراكيز الكالسيوم و المغنزيوم في المحاليل المائية .
- دراسة العوامل المؤثرة على عملية إزالة الكالسيوم و المغنزيوم من المحاليل المائية.

طرائق البحث و مواده :

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1. مجففة (memmert)[U15,W1400,V220,C 220].
2. جهاز XRD (XMD 300) كلية العلوم– جامعة البعث .
3. جهاز قياس مطيافية اللهب كلية العلوم – جامعة تشرين .
4. ميزان وزني حساس (Sartorius – TE 64) مجال حساسيته (10 mg – 60 g) .
5. هاون من العقيق .

6. منخل بقطر محدد .
7. حمام مع هزاز ميكانيكي من نوع Julabo–كلية العلوم–جامعة تشرين .
8. زجاجيات (سحاحة – عبوات زجاجية مختلفة السعة–أنابيب –بياشر–أرلنماير –ماصات مدرجة– ورق ترشيح–قمع ترشيح) .

المواد المستخدمة:

–حمض كلور الماء المركز– ماء ثنائي التقطير– كحول–محلول الأمونيا 25%–كلوريد الأمونيوم –أوكسيد الكالسيوم–حمض الآزوت .

– محاليل قياسية EDTA ، مشعرات (المورکسيد، الإيروكروم الأسود، حمض السالسيليك)

– نفاية الرماد من منطقة مشقيتا بريف اللاذقية .

– عينات مياه طبيعية بقساوات مختلفة من قرية الصفصاف في ريف مدينة اللاذقية .

الرماد :

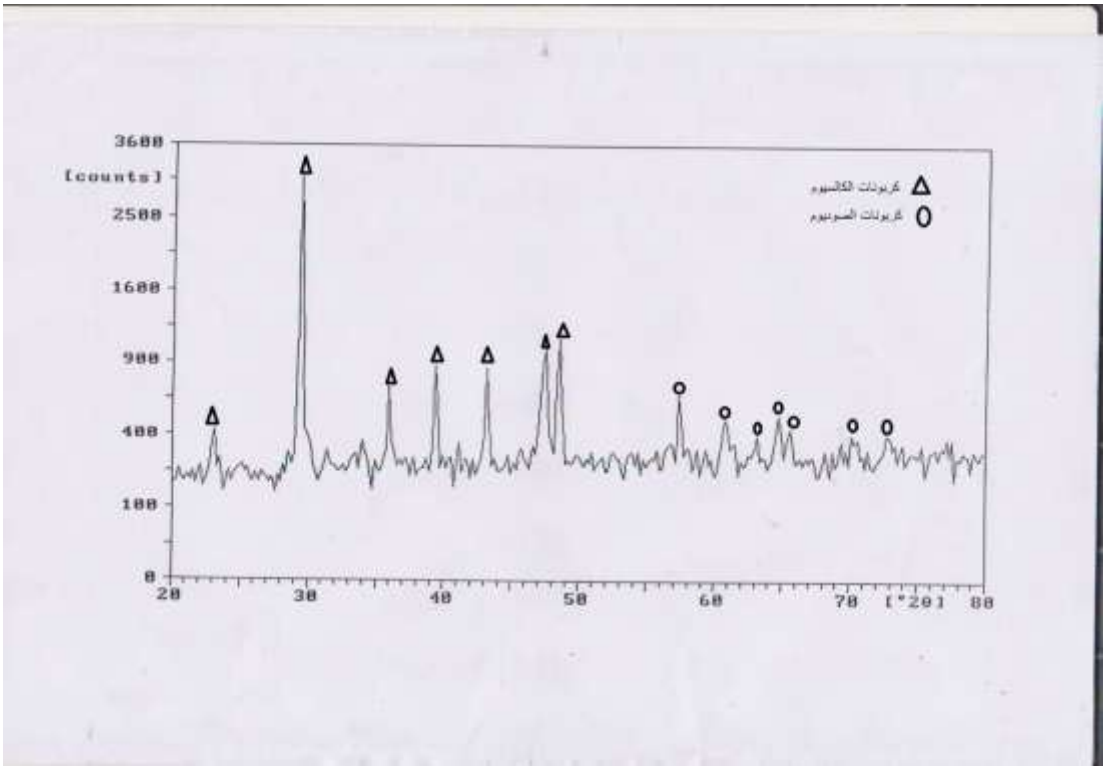
أخذت عينات رماد ناتجة عن حرق حطب من مواقد حطبية مصممة للتدفئة ضمن ريف مدينة اللاذقية من قرية مشقيتا .

النتائج و المناقشة :

أجريت التحاليل اللازمة لتحيد هوية الرماد و توصيفه نوعاً و كماً و ذلك باستخدام الأجهزة و التقنيات المتاحة في مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة و في قسم الكيمياء في كلية العلوم جامعة تشرين و جامعة البعث .

من أهم التقانات التي استخدمت في تحديد تركيب الرماد هي جهاز انعراج الأشعة السينية على المساحيق XRD(P) بالإضافة إلى مطيافية اللهب Flame بالإضافة للمعايرات الحجمية .

1–دراسة تركيب الرماد باستخدام انعراج الأشعة السينية على المساحيق XRD(P) و يبين الشكل (1) الطيف الناتج عن تحليل عينة من الرماد :



الشكل (1) طيف جهاز انعراج الأشعة السينية على المساحيق XRD للرماد المستخدم

حيث يتضح من قمم الانعراج أن المكونات الأساسية للرماد هي كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) و كربونات الصوديوم ($NaCO_3$) .

2-أجري تحليل عينة من الرماد وزنها (10 gr) و ذلك بإذابتها بأقل كمية من حمض كلور الماء الممدد.

3-حددت نسبة السيلكا بترشيح ناتج الإذابة بالحمض و ترميد المتبقي على ورقة الترشيح.

4-حددت نسبة كل من الكالسيوم و الصوديوم و البوتاسيوم و الحديد الموجودة في الرشاحة الناتجة عن تفاعل حمض كلور الماء مع الرماد كما يلي :

أ- حددت نسبة الكالسيوم باستخدام معايرة حجمية باستخدام محلول قياسي من ملح ثنائي الصوديوم للايتيلين دي أمين تترا حمض الخل (EDTA) تركيزه (0.01 M) و ذلك بعد إضافة عدة قطرات من محلول منظم مكون من (هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH+كلوريد الأمونيوم NH_4Cl) فكانت نسبة الكالسيوم في العينة 59.56% و حسب طيف XRD(P) فإن الكالسيوم على هيئة كربونات الكالسيوم($CaCO_3$) بحالتها الكالسيت .

ب-حدد كل من الصوديوم و البوتاسيوم باستخدام مطيافية اللهب (Flame) و ذلك بعد تحضير سلسلة محاليل عيارية لرسم المنحني العياري و من ثم إسقاط قيمة الإصدار الناتجة على المنحني و معرفة التركيز بدقة فكانت نسبة كل منهما على التوالي (15.59 %الصوديوم ، 8.78% البوتاسيوم) .

ت-أجريت معايرة الحديد الثلاثي فيها باستخدام (EDTA) بمعايرة حجمية بوجود كاشف من حمض الساليسيليك و درجة حموضة pH = 2-3حيث كانت نسبة الحديد فيها (1.12%).

و يبين الجدول التالي النسب المئوية للمركبات و العناصر الداخلة في تركيب الرماد المستخدم :

الجدول (2) التركيب الكيميائي للرماد وفق التحاليل الكيميائية

المادة	النسبة المئوية
كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)	59.56%
كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)	15.59%
كربونات البوتاسيوم (K_2CO_3)	8.87%
مركبات الحديد(Fe_2O_3)	1.12%
سيليكا (SiO_2)	3.84%

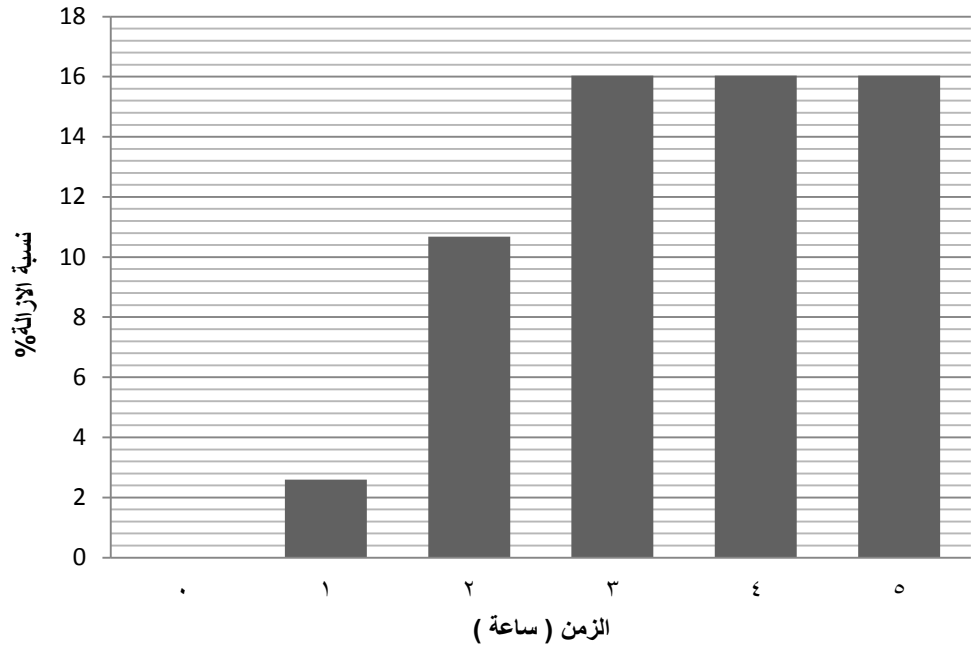
و من خلال مقارنة نتائج التحليل بالدراسات المرجعية تبين أن المكون الرئيسي هو كربونات الكالسيوم إضافة إلى كربونات الصوديوم و البوتاسيوم و هذه المكونات تختلف باختلاف نوع النبات حيث أن مكونات الرماد المستخدمة في هذه الدراسة مختلفة عن شجر الحور و الصنوبر و الحمضيات و الزيتون و غيرها[12,13].

تأثير زمن خلط الطورين:

درس الزمن اللازم للخلط بين الرماد و المياه ذات القساوة (350 ppm) و ذلك من خلال إضافة كمية محددة من الرماد (0.2 gr) إلى حجم (200ml) من المياه التي درست قساوتها بشكل مسبق و عند قيمة pH تساوي (8.3) للوصول إلى زمن خلط مثالي فكان الزمن المثالي ثلاث ساعات و يوضح الجدول (3) النتائج و يعبر الشكل (2) عن النتائج بيانياً:

الجدول (3) تغير نسبة الإزالة بتغير الزمن اللازم لخلط الرماد مع المياه

الزمن (ساعة)	عدد ميلي مولات الكالسيوم المتبقي في المحلول	نسبة الإزالة
0	6.55	0 %
1	6.38	2.59 %
2	5.855	10.68 %
3	5.506	16.03 %
4	5.506	16.03 %
5	5.506	16.03 %



الشكل (2) مخطط تغير نسبة الإزالة بدلالة زمن خلط الرماد مع مياه شديدة القساوة

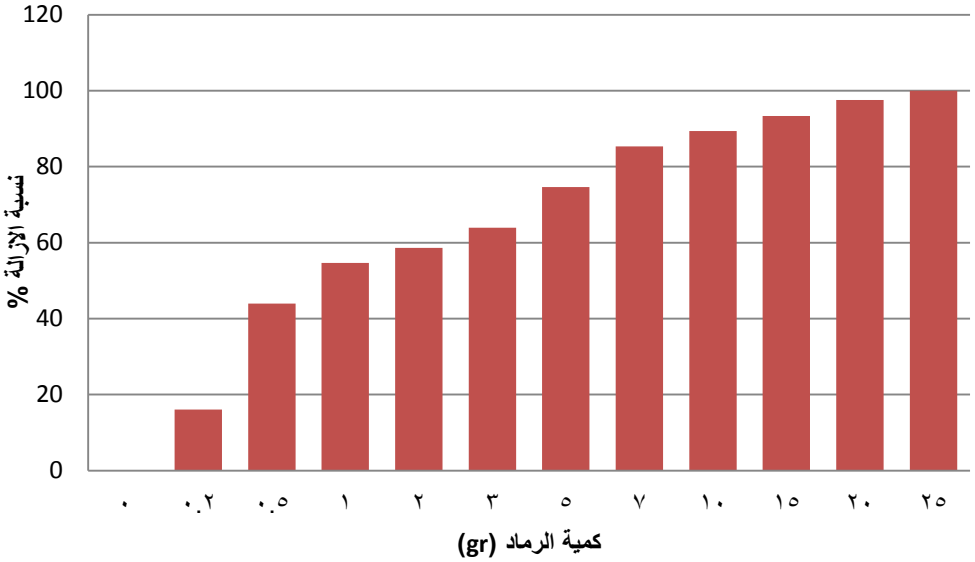
تأثير كمية الرماد المستخدم على نسبة الإزالة :

درس تغير نسبة إزالة الكالسيوم و المغنزيوم بتغير كمية الرماد المستخدم حيث تم البدء من (0.2gr) حتى الوصول إلى إزالة تامة ما بين (gr 25 , 20) إلى (ml 200) من مياه قساوتها شديدة (PPm 350). يوضح الجدول (4) كل من كمية الرماد المستخدم و كمية (EDTA) المستهلك و كمية الكالسيوم المتبقي في المحلول و نسبة الإزالة في كل إضافة و ذلك خلال زمن خلط مثالي قدره ثلاث ساعات و يعبر الشكل (3) عن النتائج بيانياً:

الجدول(4) تغير نسبة إزالة الكالسيوم في مياه شديدة القساوة (350ppm) بتغير كمية الرماد المستخدم

كمية الرماد (gr)	عدد ميلي مولات الكالسيوم المتبقي	عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدل	عدد ميلي مولات الصوديوم و البوتاسيوم في الرماد	نسبة الإزالة %
0	6.55	0	0	0%
0.2	5.506	1.044	0.863	16.03%
0.5	3.67	2.88	2.161	43.95%
1	2.97	3.58	4.322	54.63%
2	2.70	3.85	8.645	58.63%
3	2.35	4.2	12.968	63.97%
5	1.66	4.89	21.614	74.64%
7	0.9699	5.580	30.261	85.32%
10	0.699	5.851	43.1	89.40%

93.33%	64.847	6.113	0.437	15
97.53%	86.462	6.376	0.174	20
100%	108.07	6.55	0	25

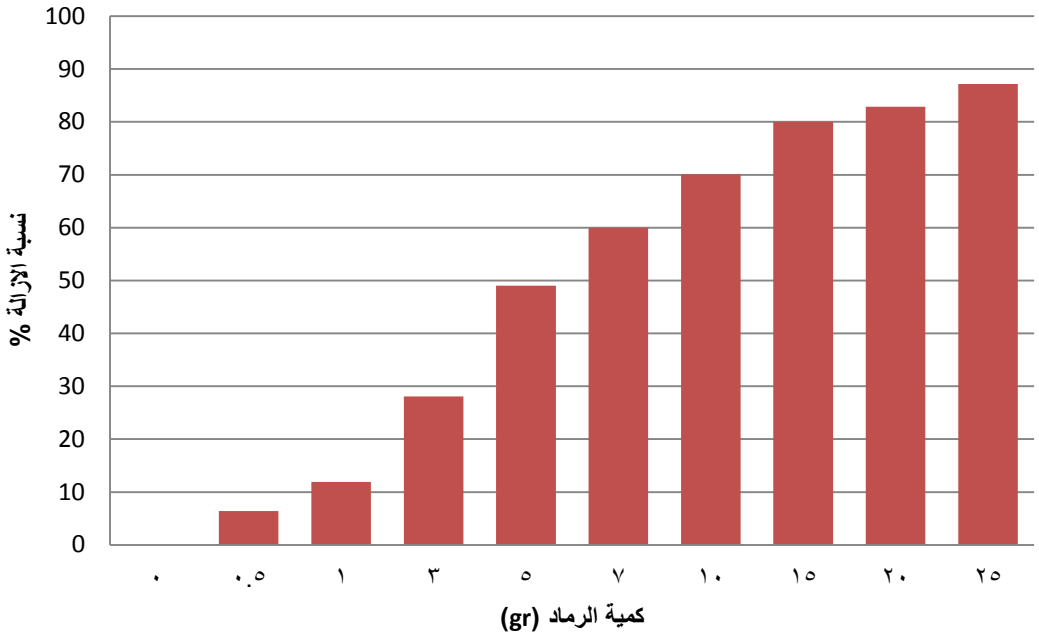


الشكل(3) تغير نسبة إزالة الكالسيوم في مياه شديدة القساوة (350ppm) بتغير كمية الرماد المستخدم

تم إعادة التجربة السابقة على عينات مياه شديدة القساوة تم اعتيانها من منطقة الصفصاف في ريف اللاذقية حيث كانت قساوتها (1600 PPm) فأجريت التجربة بالشروط السابقة نفسها و خلال زمن خلط قدره ثلاث ساعات حيث يبين الجدول (5) التغيرات في البارامترات المختلفة و يعبر الشكل (4) عن النتائج بيانياً:

الجدول(5) تغير نسبة إزالة الكالسيوم في عينات مياه قرية الصفصاف (1600ppm) بتغير كمية الرماد المستخدم

كمية الرماد (gr)	عدد ميلي مولات الكالسيوم المتبقي	عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدل	عدد ميلي مولات الصوديوم و البوتاسيوم في الرماد	نسبة الإزالة %
0	42	0	0	0%
0.5	39.32	2.68	2.161	6.38%
1	37	5	4.322	12%
3	30.2	11.8	12.968	28.09%
5	21.4	20.6	21.614	49.76%
7	16.8	25.2	30.261	64.76%
10	12.6	29.4	43.1	70.47%
15	8.4	33.6	64.847	80%
20	7.2	34.8	86.462	82.85%
25	5.4	36.6	108.07	87.14%



الشكل(4) تغير نسبة إزالة الكالسيوم في عينات مياه قرية الصفصاف (1600ppm) بتغير كمية الرماد المستخدم

الآلية المقترحة لانتقال الكالسيوم و المغنزيوم من الطور المائي إلى الطور الصلب (الرماد):

حدد عدد ميلي مولات كل من الصوديوم و البوتاسيوم الموجودة في كميات الرماد المستخدمة من 0.2إلى25 gr و ذلك وفقاً للنسب المئوية التي تم التوصل لها من خلال التحليل الكيميائي للرماد وفق الجدول(2) ، و تم تحديد تركيز الكالسيوم المتبقي في تجربة الإزالة لمياه قساوتها350PPm و من خلاله تم حساب كمية الكالسيوم المستبدل . بمقارنة بسيطة بين عدد ميلي مولات الصوديوم و البوتاسيوم الموجودة في الرماد مع عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدل نلاحظ بأنه عند الكميات الصغيرة من الرماد (0.2,0.5,1 gr) يكون هناك تنافس بين الاستبدال الكيميائي و الامتزاز و ذلك على اعتبار أن كمية الصوديوم و البوتاسيوم فيها غير كافية لحدوث عملية الإزالة ، بينما في الكميات الأكبر نلاحظ أن عملية الاستبدال هي التي تكون الأكثر فعالية على اعتبار أن عدد ميلي مولات الصوديوم و البوتاسيوم في الرماد أكبر بكثير من عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدلة.

نلاحظ ذلك أيضاً عند إجراء نفس المقارنة على مياه قساوتها 1600 PPm حيث أن عدد ميلي مولات كل من الصوديوم و البوتاسيوم الموجودة في الكميات الصغيرة من الرماد المستخدم (0.5,1) gr هي أقل من عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدل أي هناك تنافس بين الاستبدال الكيميائي و الامتزاز و ذلك على اعتبار أن كمية الصوديوم و البوتاسيوم فيها غير كافية لحدوث عملية الإزالة ، بينما في الكميات الأكبر نلاحظ أن عملية الاستبدال هي التي تكون الأكثر فعالية على اعتبار أن عدد ميلي مولات الصوديوم و البوتاسيوم أكبر بكثير من عدد ميلي مولات الكالسيوم المستبدلة و تتوافق هذه النتيجة مع الدراسات المرجعية في هذا المجال [5,11,13].

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات :

1-تعد الطريقة المقترحة ناجحة لإزالة قساوة المياه وتعتبر حل بيئي آمن لمشكلة ارتفاع قساوة المياه خاصة فيما يخص الصرف الصناعي، حيث كانت الشروط المثلى للحصول على أعلى نسبة إزالة للقساوة بواسطة الرماد كالتالي: زمن خلط الطورين 3 ساعات بدون أي معالجة للرماد المستخدم بدون تغيير في درجة حموضة الوسط pH حيث تم ملاحظة ارتفاع نسبة الازالة بارتفاع كمية الرماد المستخدم حيث كانت ما يقارب 16% عند 0.2 gr حتى الوصول إلى نسبة إزالة تامة بين 20-25 gr .

2-إن عملية الإزالة تمت وفق آلية الاستبدال الكيميائي بشكل كبير حيث يتم ترسيب أيونات الكالسيوم الموجودة في المياه على هيئة كربونات الكالسيوم .

3-نسبة الامتزاز حسب الدراسة منخفضة جداً بالمقارنة مع عملية الاستبدال و لا نستطيع ملاحظتها إلا عند الكميات القليلة من الرماد .

التوصيات:

1-يمكن تطوير البحث من خلال استخدام الرماد في عملية إزالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية كالرصاص و الزئبق و الكادميوم و غيرها .

2-وضعت عدة اقتراحات للتعامل مع الرماد المستخدم في الإزالة بعد التأكد من خلوها من المعادن الثقيلة كالآتي:

- استخدامها في مواد التنظيف و المنظفات بشكل عام كما يمكن استخدامها في صناعة الدهانات حيث تعتبر كربونات الكالسيوم من المكونات الرئيسية فيها.
- استخدامها في استصلاح الأرضي و خاصة التي تعاني من انخفاض في درجة حموضتها.
- استخدامها في مجال حماية الأشجار من الآفات و غيرها و استخدامها في عمليات التعقيم للأشجار.

المراجع:

[1]-عبدالصبور،ممدوح فتحي.*استخدام تقنية التنشيط النيوتروني في دراسات و بحوث البيئة*،مجلة أسيوط للدراسات البيئية،العدد20،2001،ص33 .

[2]- هلال،محمد؛العبربة،وليد محمد شيش؛حوا،نها.*إزالة الكروم و الرصاص من مياه الصرف الصناعي باستخدام تقنية الأحياء المجهرية الفعالة*،مجلة تكريت للعلوم الهندسية ، الجلد18،العدد1،2011،ص10.

[3]- درويش،عبدالكريم، *معالجة المياه*، دار المعرفة ، دمشق ، 1997 م.

[4]- ذيب،جمال،عبدالله،*استخدام معدات التبادل الأيوني في معالجة مياه الشرب*، معهد التدريب المتخصص للصناعات الكيماوية ، عمان،2007م .

[5]- JEMMY.H.*Drinking water treatment chemicals* ,New York, , San Francisco, 2006.

[6]-WOLF,A.L. *summary of modern treatment methods United States Environmental Protection Agency*, United States , 2009.

[7]-KIWA,S.M.Guideline. *quality of materials and chemicals for drinking water supplies, Inspectorate of Public Health and Environmental Planning*, The Netherlands, 01-94, 1994 .

[8]-BRAUNE.A.D; SCHNEIDER.H.P; KALI.A.G**.** *Natrium carbonat und Natriumhydrogencarbonat Ullmanns Enzyclopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim,159-165, 2012 .

[9]-PLAMA.G.P ;FREER.J.F ; BAEZA.J.B. *Removal of metal ions by modified pinus radiate bark and tannins from water solution* , Nigeria, 4974 – 4980,2013 .

[10]-FARDY.H.Y. *This article is excerpted from published by Osmosis*, USA, Minnesota,2008.

[11]-JOHN.B.O. *Drinking Water Treatment* ,United states , California , 2004 .

[12]-GASTON.G.*Chime Analaytique Quanttative*,France,Paris,1974.

[13]-MISRA.M.K;RAGLAND.K.W;BAKERT.A.J. *Wood ash composition as a function of furnace temperature* ,USA,1992.