جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق و البتروكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان : علوم وتكنولوجيا

الشعبة : هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

الموضوع:

استعمال المخلفات الزراعية في إزالة تلوث الماء بالإمتزاز - دراسة نظرية -

إعدادالطلبة:
- طبشي سارة
- خلف اية
- تليلي فاطمة الزهراء

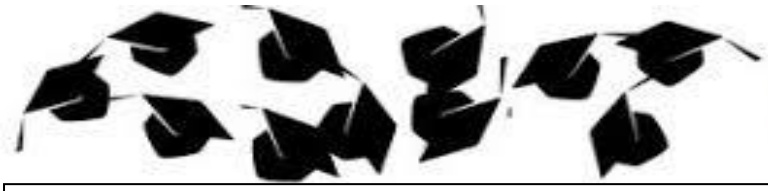
إشراف الأستاذ:
د. زغـود العيـد

نوقشت يوم :2022/06/13

لجنة المناقشة:

د. بن مية عمار	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	رئيسا
د. رغيوة عبد الله	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مناقشا
د. زغود العيد	أستاذ محاضر ب	جامعة الوادي	مشرفا

السنة الجامعية:2021-2022



الاهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة، **سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.**

إلى الذي كان له الفضل في نجاحي هذا وكان سندي في مشواري الدراسي وأعطاني فرصة الدراسة ونيل الشهادة أطال الله في عمره **"أبي العزيز"**.

الى أغلى انسانة في الوجود حفظها الله **"امي الغالية "** .

الى رفيقات دربي اعز الناس على قلبي اخواتي كل واحد باسمها **" ماريا , فاطمة الزهراء ,امنة ,اسماء ".**

الى اخي **"عبد الحق ".**

إلى من صاغوا لنا علمهم **"اساتذتنا الافاضل"** .

الى من قاسمني جهدهذا البحث **" فاطمة الزهراء , اية "** .

الى من **احبهم قلبي** ولم يكتبهم قلمي .

إلى كل هؤلاء جميعا أهدى هذا البحث المتواضع

"سارة"

الاهداء

"وآخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين"

الحمد لله الذي ماتم جهد ولا ختم سعي الا بفضله وما تخطى العبد من عقبات وصعوبات الابتوفيقه ومعونته.. اهدي هذا العمل المتواضع إلى من أفضلها على نفسي ولم لا فلقد ضحت من أجلي ولم تدخر جهداً في سبيل إسعادي على الدوام **(أمي الحبيبة)** اطال الله في عمرها .

صاحب الوجه الطيب والأفعال الحسنة فلم يبخل علي طيلة حياته **(والدي العزيز)** اطال الله في عمره .

الى **اخوتي** من كان لهم بالغ الاثر في كثير من العقبات والصعاب الى الزملاء والاصدقاء .

الى جميع **أساتذتي الكرام** .

" اية "

الاهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على **الحبيب المصطفى**

أهدي ثمرة هذا الجهد والنجاح بفضل الله تعالى :

إلى من ساندتني بدعائها في صلاتها ...إلى من سهرت الليالي لتنير دربي ...إلى من تشاركني أفراحي وأحزاني ..إلى من كانت لي أم وأب أروع إمرأة في الوجود أمي الغالية **"بوروبة خديجة "**

إلى من علمني الدنيا كفاح ...وسلاحها العلم والمعرفة ...إلى من لم يبخل عليا بأي شيء ...إلى من سعى لراحتي ونجاحي ...إلى من علمني معنى الحب وكل شي جميل في الحياة ..إلى أعظم وأعز وأفضل أب في الدنيا أبي الغالي **"تليلي عمر "**

إلى **نفسي** التي صمدت وثابرت وجاهدت وتعلمت وتفانت رغم كل الظروف طيلة هذه السنوات وبالأخص الفترة الأخيرة .

إلى الذين أهداني إياهم القدر قوتي وسندي إخوتي**"صديق , عبد الباسط ,علاء ومحمد لخظر"** وأخواتي **"أم الخير ,إبتسام ,إشراق ,إكرام ونور"** رياحين حياتي .

إلى الرجل المعطاء الكريم الذي كان سندي الذي علمني معنى العطاء والخير بلا شروط **"بدوي الطاهر ".**

الى الرجل البشوش والمعطاء والذي علمني معنى الصداقة الحقيقية صديق ابي وعمي **"رزيقات مصطفى ".**

إلى كل **"أساتذتي ومعلميني"** إلى كل من تعلمت منه وأخذت دروس منه في الحياة .

إلى أستاذي الذي تعلمت منه الكثير والكثيرالمشرف**"زغودالعيد"**

إلى كل من **كان له آثر في نفسي وأحبهم قلبي** ونسيهم قلمي .

"فاطمة الزهراء"

الشكر و العرفان

عن أبي هريرة - رضي الله عنه - قال - صل الله عليه وسلم{ **مَن لا يَشكُر الناس، لا يَشكُر الله**}.

من منطلق هذا الحديث الشريف وقبل كل شيء، نشكر الله تعالى على أن وفقنا لهاته اللحظة وعلى الصحة والارادة التي رزقنا اياها لتتممة هذه المذكرة " الحمد لله. "

كل الامتنان والتقدير للمشرف السيد **"زيغود العيد"**، أستاذ بجامعة حمه لخضر- الوادي - ونشكره على موافقته على توجيه محتوى مذكرتنا وعلى ملاحظاته وتعليقاته , شكرا سيدي .

كما نتقدم بجزيل الشكر الى اعضاء اللجنة الاستاذ الدكتور **"بن مية عمار"**على منحه لنا شرف رئاسة اللجنة , والدكتور **" رغيوة عبد الله "** لمناقشته هذا البحث ,جعل الله جهدهم في ميزان حسناتهم .

ونتوجه بجزيل الشكر والتقدير الى جميع اساتذتنا الكرام الذين علمونا نسأل الله ان يبارك فيهم وفي عملهم وان يرعاهم ويحفظهم بحفظه .

ونسأل الله للجميع الاخلاص والتوفيق والقبول .

وصل الله على محمد وعلى اله وصحبه وسلم

الملخص :

تلعب ازالة الملوثات من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز دورا مهما في التحكم في تلوث المياه. تناولت هذه الدارسة استعمال المخلفات الزراعية ككتلة حيوية أي بتحضير مواد مازة لازالة الملوثات من الأوساط المائية, ويتم استخدامها على نطاق واسع بسبب الكميات الكبيرة المتاحة والتكلفة المنخفضة وفعاليتها الجيدة. ومن خلال الأبحاث العلمية التي تناولت هذا الموضوع بينت النتائج امكانية ازالة المواد العضوية والمعادن الثقيلة و الاصباغ وغيرها من المحاليل المائية بشكل فعال باستخدام المخلفات الزراعية ولاحظنا اختلاف قدرتها على ازالة هذه الملوثات، وهذا عن طريق استعمالها كمادة خام أو تحضير كربون منشط منها وتطبيقها بواسطة عملية الامتزاز.

الكلمات المفتاحية : تلوث المياه, المخلفات الزراعية, الامتزاز .

Abstract:

Removing pollutants from water solutions through adsorption plays an important role in controlling water pollution. This study examined the use of agricultural waste as a biomass, i.e. by preparing materials to remove pollutants from the aquatic community, and they are widely used because of the large quantities available, low cost and good effectiveness. Through scientific research on this subject, the results showed the possibility of effectively removing organic matter, heavy metals, dyes and other water solutions using agricultural waste and noted their different ability to remove these pollutants, by using them as raw materials or preparing activated carbon from them and applying them through the adsorption process.

Key words: water pollution, agricultural waste, adsorption .

قائمة الاختصارات

K_L :ثابت اتزان لانجمير(l/mg).

C_e**:** التركيز عند الاتزان(mg/l).

C_i**:**قيمة سمك الطبقة الحدية(mg/g).

K_1**:** ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الأولى.(min^{-1})

K_2**:** ثابت السرعة الحركية شبه الرتبة الثانية($g.mg^{-1}.min^{-1}$) .

K_i**:** ثابت الانتشار داخل الجسيم ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$).

q_e**:** سعة الإمتزاز عندالتوازن بوحدة(mg/g).

q_m**:** الكمية العظمى للإمتزاز(mg/g).

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

qt **:***سعة الامتزاز عند اللحضة* t *بوحدة*(mg.g).

t **:**الزمن (*mim*) .

K،n :ثوابت فريندلش العددية .

q_e: كمية المادة الممتزة(mg/g).

b_T : ثابت تمكن .

K_T : ثابت الارتباط عند الاتزان (Lg^{-1}).

T : درجة الحرارة المطلقة (K).

R :ثابت الغازات المثالية (j /mol.K).

ΔG° :التغير في الطاقة الحرة لجيبس (Kj/mol).

ΔS° :التغير في الانتروبي القياسي (Kj/mol).

ΔH° :التغير في المحتوى الحراري القياسي (Kj/moj.K°)

فهرس الاشكال

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
الفصل الثاني		
(1_2)	الاجسام الداخلية في عملية الامتزاز	16
(2_2)	حدوث التفاعل الكيميائي و الفيزيائي على السطح	19
(3_2)	الية نقل مكثف داخل حبة من المادة الصلبة	20
(4_2)	اصناف ايزوتارم الامتزاز حسب تصنيف Giles	22
(5_2)	منحنيات ايزوتام و فق ل Giles	22
(6_2)	انواع مختلفة من ايزوتارم الامتزاز وفق تصنيف (Brunquer)	23
(7_2)	(أ)ايزوتارم لانجمير للامتزاز ,(ب)الصورة الخطية	24
(8_2)	صورة خطية لنموذج فرندش	25
الفصل الثالث		
(1_3)	بنية المواد اللجنوسيليلوزية	31
(2_3)	التركيب البنائي للسيليلوز	32
(3_3)	البناء البلوري للسيليلوز	32
(4_3)	مثال لبنية الهميسيليلوز	33
(5_3)	الوحدات البنائية للجنين	33
(6_3)	مثال لبنية اللجنين	34
(7_3)	صورة لمجهرالالكتروني الماسح لقشر الخردل الخام	35

فهرس الجداول

رقم الجدول	الجدول	الصفحة
الفصل الثاني		
(1_2)	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي	19
الفصل الثالث		
(1_3)	التركيب الكيميائي لبعض المواد الحيوية للكفايات الصلبة الزرعية الشائعة	37
(2_3)	قدرة بعض المخلفات الزراعية في ازالة المعادن في المياه	38
(3_3)	قدرة بعض المخلفات الزراعية في ازالة مشتقات النيتروجين و الفوسفور	39
(4_3)	قدرة بعض المخلفات الزراعية في ازالة الاصبا من المياه	40
(5_3)	قدرة بعض المخلفات الزراعية في ازالة الفينولات من المياه	42

فهرس المحتويات

قائمة المحتويات	الصفحة
الاهداء	I
الشكر والعرفان	II
الملخص	III
قائمة الختصارات	IV
فهرس الاشكال	V
فهرس الجداول	VI
فهرس المحتويات	VII
المقدمة العامة	1
الفصل الاول: تلوث المياه	
تمهيد	4
1-1- تلوث المياه	4
1-2- ملوثات المياه	4
1-2-1- المبيدات	4
1-2-2- التلوث بالاسمدة الكيماوية	5
1-2-3- فضلات المجاري والمخلفات المائية	5
1-2-4- النفايات البشرية	5
1-3- انواع تلوث المياه	5
1-3-1- التلوث الطبيعي	5
1-3-2- التلوث الكيميائي	6
1-4- مصادر تلوث المياه	6
1-4-1- التلوث الكيميائي	6
1-4-2- التلوث العضوي	6
1-4-3- التلوث الاشعاعي	7
1-4-4- التلوث الحراري	7
1-4-5- التلوث البيولوجي	7

1-4-6- التلوث النفطي	8
1-4-7- التلوث الزراعي	8
1-5- اضرار تلوث المياه	8
1-5-1- التلوث الميكروبي	9
1-5-2- التلوث الكيميائي	9
1-6- طرق معالجة تلوث المياه	10
1-6-1- الطرق الفيزيائية	10
1-6-1-1- الامتزاز بالكربون المنشط	10
1-6-1-2-عملية الترسيب	11
1-6-1-3-عملية التخثر	11
1-6-1-4-عملية التصفية والترشيح	12
1-6-1-5-عملية التعويم	12
1-6-2- الطرق الكيميائية	13
1-6-3- الطرق البيولوجية	13
الفصل الثاني: الامتزاز	
2-1- تعريف الامتزاز	16
2-2- المواد المازة	16
2-2-1- الكربون المنشط	17
2-2-2- الزيوليت	17
2-2-3- هلام السيليكا	18
2-2-4- الطين	18
2-3- انواع الامتزاز	18
2-3-1- الامتزاز الفيزيائي	18
2-3-2- الامتزاز الكيميائي	19
2-4- الية الامتزاز	20
2-5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	21
2-5-1- مساحة السطح	21

2-5-2- درجة الحرارة	21
2-5-3- الرقم الهيدروجيني	21
2-6- ايزوتارم الامتزاز	21
2-7- نماذج الامتزاز	23
2-7-1- نموذج لانجمير	23
2-7-2- نموذج فرندلش	24
2-7-3- نموذج تمكن	25
2-8- حركية الامتزاز	26
2-8-1- نموذج الرتبة الاولى	26
2-8-2- نموذج الرتبة الثانية	26
2-8-3- نموذج الانتشار داخل الجسيمات	27
2-9- الدراسة الترمودناميكية للامتزاز	27
الفصل الثالث :استعمال المخلفات الزراعية في ازالة الملوثات	
3-1- المخلفات الزراعية	30
3-2- المواد اللجنوسيليلوزية	31
3-2-1- اللجنوسيليلوز	31
3-2-1-1- السيليلوز	31
3-2-1-2- الهميسيليلوز	32
3-2-1-3- اللجنين	33
3-3- تاثير خصائص المخلفات الزراعية على الامتزاز	34
3-3-1- الخصائص الشكلية والسطحية	35
3-4- استعمال المخلفات الزراعية في الامتزاز الملوثات	38
3-4-1- امتزاز الملوثات اللاعضوية	38
3-4-1-1- امتزاز المعادن الثقيلة	38
3-4-1-2- النيتروجين و الفوسفور	39
3-4-2- امتزاز الملوثات العضوية	39
3-4-2-1- الاصباغ	39

3-4-2-2- الهيدروكربونات البترولية	40
3-4-2-3- الادوية	41
3-4-2-4- الفينولات	41
الخاتمة	44
المراجع	_

المقدمة العامة :

تعتبر المياه قضية مصيَرية عالميًا ً، باعتبار أن المياه هي المكون الرئيسي للحياة قبل أن تكون مورداً حيوياً وإستراتيجيًا . فبالإضافة إلى مركزية المياه للخلق واستمرارية الحياة؛ تعتبر المياه ركيزة أساسية في كافة مجالات ً التَنمية الشاملة .حوالي الـ 97 %من مياه (البحار – المحيطات) الموجودة على كوكب الارض، عبارة عن مياه مالحة، في حين أن النسبة المتبقية تعتبر مياه عذبة موجودة في الانهار، في حين أن الجداول والبحيرات تمثل فقط 3 % من المياه الصالحة للاستهلاك لبقاء جميع سكان العالم .لذلك، فإن أي تلوث في المياه سواء كان تلوث كيميائي أو فيزيائي أو بيولوجي بشكل مباشر أو غير مباشر فإنه يغير من نوعية المياه في جميع سياقاتها، وبالتالي فهو يسبب تأثيرا ضارا كبيرا على من يستهلكه .ترتبط المياه الملوثة وتردي خدمات الاصحاح بانتقال الامراض وفي المقابل هناك شح للموارد المائية المتجددة و تناقصها, ونجد ان معدلات استهلاك المياه في ازدياد.

اصبحت مشكلة ثلوث المياه واحدة من اكبر المشاكل البيئية, وقد لاقت الكثير من الاهتمام سوءا من طرف الحكومات او من طرف العلم الحديث للحد من هذا التلوث. ومن هذا المنطلق اصبحت تنقية المياه امرا ضروريا او الحل المثالي من اجل تقليل تلوث المياه من خلال طرق وتقنيات عديدة, والطرق الاكثر انتشارا هي الترشيح, الترسيب, التخثر, التبخير, التصفية والامتزاز. وتستخدم حسب كفاءتها ويعتبر الامتزاز من اكثر التقنيات المستعملة لإزالة الملوثات من الماء نظرا لكفاءته العالية و تكاليفه المنخفضة.

يعرف الامتزاز الحيوي بأنه العملية التي يمكن بواسطتها ازالة مركبات و جزيئات المعادن أو اشباها من المحاليل باستخدام الكتلة الحيوية (biomasse), حيث يجري عادة تركيز كميات كبيرة من المعادن في الكتل الحيوية الحية أو الميتة أو الكتل الحيوية المثبطة (in active biomasse) وتدعى هذه الكتل بالمواد المازة الحيوية. ويمكن ان تكون بعض هذه المواد المازة واسعة المجال فيمكن أن تركز أو ترتبط مع أهم المعادن الثقيلة بدون اي تنشيط خاص لها. بينما تكون بعضها خاص وفعال من أجل معادن محددة بعينها. فقد استخدم بعض الباحثين الكتل الحيوية المتاحة بشكل سهل عن طريق استخدامها بشكلها الخام، ولجأ بعضهم الأخر إلى استخدام النباتات المعالجة بالتجفيف أو الترميد والطحن في ازالة الملوثات من المياه الملوثة. ويقترح الباحثون حاليا استخدام المواد الطبيعية ككتل مازة حيوية رخيصة الثمن ومتوافرة بكميات كبيرة.

يهدف هذا البحث إلى دراسة نظرية حول استعمال المخلفات الزراعية في إزالة بعض الملوثات من المياه الملوثة عن طريق تقنية الإمتزاز، حيث شملت المذكرة إضافة إلى المقدمة والخاتمة الفصول الرئيسية التالية:

- الفصل الأول تطرقنا فيه إلى تلوث الماء بداية من مفهومه وأسبابه وأضراره على البيئة والكائنات الحية وكذا طرق المعالجة المتبعة لإزالة التلوث

- الفصل الثاني تمحور حول الامتزاز بداية بالتعريف، أنواعه، المواد المازة، النماذج والدراسات المستخدمة في الامتزاز
- الفصل الثالث وهو حوصلة لبعض الأبحاث العلمية التي تناولت استعمال المخلفات الزراعية كمواد مازة لإزالة الملوثات من المياه.

الفصل الأول

تلوث المياه

تمهيد:

يعتبر الماء من اهم العناصر اللازمة للحياة ولإستمرارها على ظهر كوكب الأرض فلا تتم أي عملية حيوية داخلية في جسم كائن حي إلا في وجود نسبة من الماء بل ان عمليات الصناعية الكبرى والصغرى في المصانع تستلزم وجود الماء ولا يمكن الاستغناء عنه. ويعتبر الماء ركنا أساسيا من الاركان التي تهيئ الظروف الملائمة للحياة واستمرارها وهو العمود الفقري لكل الفعاليات والانشطة بشرية كانت أم غيرها كما انه الأساس الذي قامت عليه المدينة والحضارة منذ فجر التاريخ إلى يومنا الحاضر، فالماء ضروري للحياة ولبقاء الانسان اذ يحتوي جسم الانسان البالغ على (% 65 - 58) من وزنه ماء فضلا عن الحاجات اليومية فإنه يستعمل للري وسقي الحيوانات و المزروعات وتوليد الطاقة والترفيه وغيرها. وعلى الرغم من أهمية الماء إلا أنه يتعرض للتلوث بشكل مستمر مما يعيق عملية استخدامه في بعض الاحيان وخاصة بالنسبة للإنسان.

1-1- تلوث المياه:

هو كل ما يدخل كتلة الماء من أثر بفعل الانسان فيؤدي إلى تغير الصفات الطبيعية والكيميائية واختلال التوازن الطبيعي في تلك الكتلة وبالتالي تضر الانسان والكائنات الحية، والماء الملوث هو الماء الذي يحتوي على مواد عضويه أو غير عضويه ذائبة مثل الكربوهيدرات والأحماض العضوية والمعدنية والمنظفات الصناعية الذائبة، أو أي مواد عالقة صلبة أو كائنات حيه دقيقة مثل البكتريا والطحالب والطفيليات التي تغير من الخواص الطبيعية أو الكيمياوية أو البيولوجية للماء وبذلك يصبح غير مناسب للشرب أو للاستخدام الزراعي أو الصناعي [1].

1-2- ملوثات المياه:

1-2-1-المبيدات :

فتحت التغيرات الجوهرية التي أدخلها الانسان على النظام البيئي الزراعي بهدف تأمين غذائه المجال واسعا امام مشاكل بيئية عديدة أخذت خطوتها تزداد, وبعد أن شعر الانسان بأن الحشرات تقوم بإقسام المحاصيل الزراعية معه، فقد برزت المبيدات الكيميائية كسلاح فعال ضد هذه الآفات، واعتقد في بداية الأمر بأن المبيدات الكيمياوية بمقدورها التغلب على مشكلات الآفات الزراعية بشكل نهائي ولكن هذا لم يدم طويلا، اذ سرعان ما برزت في البيئة الزراعية مشاكل مثيرة القلق كنتيجة حتمية ومباشرة لاستعمال

المبيدات الكيمياوية اذ جاء استخدام المواد المكافحة والمبيدات في بداية الأمر لحماية المحاصيل الزراعية ولغرض القضاء على الآفات والحشرات الزراعية ومكافحة الاعشاب والادغال التي تنمو في الحقول أو على ضفاف المسطحات المائية [2].

1-2-2-التلوث بالأسمدة الكيمياوية:

يشكل تلوث مياه المسطحات المائية بالأسمدة الكيمياوية المستخدمة لتغذية المزروعات خطرا كبيرا يؤدي الى تهدم النظم البيئية المائية وبذلك يهدد الحياة الطبيعية فيها, إن أغلب المحاصيل الزراعية فضلا عن البساتين تحتاج إلى السماد الكيمياوي الذي يحوي بصورة رئيسية على كل من مركبات الفسفور والنتروجين، يظهر من خلال استخدام هذه الاسمدة بأنها قد تصل الى بعض المسطحات المائية القريبة من الاراضي الزراعية وذلك من خلال عملية تسميدها وريها وبزلها وخصوصا المياه التي تمر بالمناطق الريفية التي تتميز بزراعة النخيل والفواكه والخضر مما يؤدي الى تلوثه بصوره مباشرة [3].

1-2-3- فضلات المجاري والمخلفات البشرية والنباتية:

يتلوث الماء عن طريق المخلفات الانسانية والنباتية والحيوانية التي تلقى فيه، ومن مصادر تلوث المياه هي مياه المجاري ومخلفات المنازل مثل مياه الصرف الصحي والمخلفات البشرية والتي عادة ما تكون مصدر للتلوث العضوي أو البيولوجي، مسببة الأمراض التي تنتقل عدواها بطرق مختلفة منها عن طريق السباحة في المياه، كما أن مياه المجاري تتلوث بالصابون والملوثات الصناعية الأخرى [3].

1-2-4-النفايات البشرية:

وتتمثل هذه النفايات في بقايا الاستخدامات المنزلية والمكونة من بقايا الأطعمة، الورق، البلاستيك، الزجاج، الثياب، الفلين، جثث الحيوانات الميتة التي غالبا ما ترمى في الجدول، مخلفات المطابخ وبقايا الأطعمة وهذه النفايات ذات خطورة شديده لما تحويه من انواع الجراثيم ومسببات العدوى للكثير من أنواع الامراض [3].

1-3- انواع تلوث المياه:

1-3-1- التلوث الطبيعي:

ويقصد به التلوث الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء، فيجعله غير مستساغ للاستعمال الآدمي، وذلك عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. وينتج ازدياد ملوحة الماء في الغالب لإزدياد كمية التبخر لماء البحيرة أو النهر خصوصاً في الأماكن الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضاً لاكتسابه الرائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه [4].

1-3-2- التلوث الكيميائي:

يعتبر التلوث الكيميائي للماء واحد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان المعاصر، حيث يصبح للماء تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطرة فيه، مثل مركبات الرصاص، الزئبق، الكاديوم، الزرنيخ والمبيدات الحشرية. والتي يمكن تقسيمها إلى نوع قابل للإنحلال ونوع آخر قابل للتراكم والتجمع في الكائنات الحيّة التي تعيش في الماء، مما يمثل خطرا كبيرا عليها [4].

1-4- مصادر تلوث المياه:

1-4-1- التلوث الكيميائي:

وينتج هذا التلوث غالبا عن ازدياد الأنشطة الصناعية أو الزراعية، مما يؤدي إلى تسرب هذه المواد الكيميائية المختلفة بالقرب من المسطحات المائية. وتعد كثير من الأملاح المعدنية والأسمدة والمبيدات من نواتج هذه الأنشطة التي يؤدي تسربها في الماء إلى التلوث، وتغير صفاته مما يؤدي الى حدوث تسمم إذا وجدت بتركيزات كبيرة مثل الرصاص والزئبق [5].

1-4-2- التلوث العضوي:

يعد طرح المواد العضوية من المصادر المختلفة (المنزلية والتجارية ومخلفات بعض الصناعات كصناعة التعليب للحوم والاسماك وانتاج السكر وكذلك الزراعة) إلى الأجسام المائية من العوامل المهمة في تلوث المياه بالملوثات العضوية, فهي بالإضافة إلى ما قد تطرحه من كائنات مجهرية (بكتريا و طفيليات) قد تكون في كثير من الأحيان ممرضة, عادة ما تعمل على استنفاذ الأوكسجين من هذه الأجسام المائية وخصوصا عند طرحها بكميات كبيرة اذ تعمل البكتريا الموجودة في المياه على تحليل هذه المركبات العضوية إلى مركبات لا عضوية, فعلى سبيل المثال تتحول المركبات البروتينية الحاوية على الأحماض الأمينية إلى نترات ونتريت والمركبات التي تحتوي على كاربون إلى ثنائي اوكسيد الكاربون, ولكن عند التلوث العالي بالمركبات العضوية ستقوم البكتريا عند تحليلها للمركبات العضوية باستنفاذ الاوكسجين وتحول الظروف الهوائية إلى لاهوائية منتجة امينات بدلا من النترات والنتريت وغاز الميثان بدلا من ثنائي اوكسيد الكاربون, ومن المعروف أن انخفاض تركيز الاوكسجين إلى أقل من 5 ملغم/لتر في الماء يعد ضارا للأسماك هذا اضافة إلى تداعيات كبيرة اخرى على التنوع الأحيائي [5] .

1-4-3- التلوث الإشعاعي:

ومصدر هذا التلوث يكون غالبا عن طريق التسرب الاشعاعي من المفاعلات النووية أو عن طريق التخلص من النفايات في البحار والمحيطات, وهذا النوع من انواع تلوث الماء لا يحدث أي تغيير في صفات الماء الطبيعية مما يجعله أكثر الأنواع خطورة حيث تمتصه الكائنات الحية وتتراكم فيها ثم تنتقل إلى الإنسان أثناء تناول هذه الأحياء فتحدث فيه العديد من التأثيرات الخطيرة منها الخلل والتحولات التي تحدث في الجينات الوراثية[5].

1-4-4- التلوث الحراري:

التلوث الحراري هو ارتفاع درجة حرارة الماء لأي سبب غير طبيعي، الأمر الذي يؤثر على التوازن البيئي للمسطح المائي. ومن التعريفات الأخرى بأنه إفساد البيئة عند مصبات المياه الحارة في المسطحات المائية. ومصادر التلوث الحراري كثيرة ويمكن إجمالها بالقول إنها كل الصناعات التي تتولد عنها طاقة حرارية عالية، يتم تصريفها في الطبيعة عشوائياً. ومن أبرز مصادر التلوث الحراري للماء يمكننا أن نذكر على سبيل المثال محطات توليد الطاقة الكهربائية, تُبنى هذه المحطات في أحيان كثيرة بالقرب من المصادر المائية، لأنها تحتاج إلى كميات كبيرة من المياه لتبريد مفاعلاتها, والتبريد يعني نقل الحرارة من الآلات إلى الماء فترتفع حرارته وعندما يُصرف هذا الماء إلى المسطحات المائية فإنه يرفع حرارتها الأمر الذي يؤدي إلى خلل في الحياة المائية والحيوانية والنباتية. يمكننا أن نضيف أيضاً صناعة الحديد والصلب إلى مصادر التلوث الحراري للماء فهذه الصناعة هي من أكثر الصناعات استهلاكاً للطاقة وتحتاج إلى كميات كبيرة من المياه للتبريد كما أن مياه تبريدها تحتوي كميات من جزيئات الحديد والقشور المختلفة [6].

1-4-5- التلوث البيولوجي:

وينتج هذا التلوث عن ازدياد الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفيروسات والطحالب في المياه, وتنتج هذه الملوثات في الغالب عن اختلاط فضلات الانسان والحيوان بالماء بطريقة مباشرة عن طريق صرفها مباشرة في مسطحات المياه العذبة أو المالحة أو عن طريق غير مباشر عن طريق اختلاطها بماء صرف صحي أو زراعي ويؤدي وجود هذا النوع من التلوث إلى الاصابة بالعديد من الامراض.

1-4-6- التلوث النفطي:

تعتبر الملوثات النفطية من أكبر مصادر التلوث المائي انتشاراً وتأثيراً رغم حداثتها, ويحدث التلوث بالنفط عندما تتسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية خاصةً البحرية منها والتي لم تقتصر على المناطق الساحلية فقط بل تمتد لتصل إلى سطح مياه المحيطات وطبقات المياه العميقة. تتعدد أسباب التلوث النفطي للمياه لتتضمن حوادث ناقلات النفط ومنتجاته وحوادث استخراج النفط من الآبار البحرية خاصةً أثناء عملية فصل الماء عن الزيت فصلاً كاملاً أو نتيجة تسرب النفط من الآبار المجاورة للشواطئ البحرية أو بسبب تلف أنابيب نقل النفط من آباره البحرية للشواطئ وأيضاً حوادث إلقاء النفايات والمخلفات النفطية في البحر من ناقلات النفط أثناء سيرها خاصةً تلك المخلوطة بالمياه التي استخدمت في غسيل خزاناتها وخاصةً تلك المصاحبة لتفريغ مياه توازن السفن أو غرق الناقلات النفطية المحمَّلة بالنفط أو اصطدامها بالسفن الأخرى [7].

1-4-7- التلوث الزراعي:

زاد في الآونة الأخيرة استخدام المبيدات الحشرية والأسمدة الكيميائية في الزراعة, ينجرف قسم من هذه المواد مع مياه الأمطار و مياه الري لتصل إلى المياه السطحية والجوفية مسببا تلوث كيميائي خطيرا للمصادر المائية. أما بالنسبة للتلوث المائي بالمخصبات الزراعية سواء كانت آزوتية أو فوسفاتية أو بوتاسية والتي يتزايد استخدامها نظرا لمحدودية التربة الصالحة للزراعة، والاتجاه نحو التوسع في الزراعة الكثيفة لزيادة إنتاجية الزراعة من الغذاء مع النمو المضطرد للسكان. فمثلا ينشأ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية في حال استخدامها بطريقة غير محسوبة، مما يؤدي إلى زيادتها عن حاجة النبات، فتذوب في مياه الري التي يتم التخلص منها في المصارف، أو تتراكم بمرور الزمن لتصل إلى المياه الجوفية التي ترتفع فيها نسبة مركبات النترات والفوسفات، كما تلعب الأمطار دورا في حمل ما تبقى منها في التربة ونقلها إلى المجاري المائية المجاورة. تعد المركبات الفوسفاتية من أهم الملوثات المائية حيث يترتب على زيادة نسبتها في المياه إلى الإضرار بحياة كثير من الكائنات الحية التي تعيش في المياه وينجم عن الإفراط في المركبات الفوسفاتية آثارا ضارة [7].

1-5- أضرار تلوث المياه:

يعتبر التلوث الميكروبي والكيميائي للمياه من أكثر الملوثات ضرارا على صحة الإنسان .

1-5-1- التلوث الميكروبي:

ثبت بما لا يدعوا للشك أن مياه الصرف الصحي إذا لم تعالج جيدا تسبب أمراضا خطيرة للإنسان وخاصة إذا تسربت لمياه الشرب، يعتبر التلوث الميكروبي للمياه السبب في انتشار وباء السالمونيلا والالتهاب الكبدي في عدد من دول العالم، إن مياه الصرف الصحي بها أعداد هائلة من الكائنات الدقيقة مثل البكتريا والفيروسات والطفيليات وبذلك تنقل العديد من الأمراض مثل الكوليرا والتيفود وشلل الأطفال، وتلعب الكائنات الحية الدقيقة دورا في تحولات الميثان والكبريت والفسفور والنترات، فبكتريا الميثان تنتج غاز الميثان في الظروف الهوائية واللاهوائية، وبكتريا التعفن تنتج الأمونيا التي تتأكسد إلى نترات والتي تكون ما يعرف باخضرار الماء وتظهر علي شكل طبقة خضراء من الأعشاب على سطح خزانات المياه والبحيرات وشواطئ البحار وأكثر ما تكون في المياه الراكدة, وتتسبب في إعاقة تسرب الأوكسجين إلى الماء [8].

1-5-2- التلوث الكيميائي:

تلوث الماء بالمواد الكيميائية يمكن أن يكون خطرا على البيئة وعلى صحة الإنسان، ويمكن تلخيص أهم المواد الكيميائية التي تلوث المياه إلى: [8]

- مركبات حمضية أو قلوية: تعمل كل من المركبات الحمضية أو القلوية على تغيير درجة الحموضة للماء، إن ارتفاع درجة حموضة المياه له تأثير سلبي على صحة الإنسان كما يؤدي إلى تكون الصدأ في الأنابيب وتآكلها، أما التلوث بالقلويات يؤدي إلى تكون الأملاح مثل كربونات وبيكربونات وهيدروكسيدات والكلوريدات، وتسبب كربونات وبيكربونات الكالسيوم والمغنيسيوم عسر الماء كما أن مركبات الكلوريدات والسلفات تسبب ملوحة الماء.

- مركبات النترات والفوسفات: تسبب هذه المركبات ظاهرة اخضرار الماء وتتكون الأعشاب الخضراء من الطحالب وهي من عناصر الكربون والنتروجين والفسفور ومن الجدير بالذكر أن النترات تتحد مع الهيموجلوبين وتمنع اتحاد الأوكسجين معه مما يسبب الاختناق.

- المعادن الثقيلة: أكثر المعادن الثقيلة انتشارا في مياه المجاري الرصاص والزئبق، يسبب تسرب الرصاص إلى أنابيب المياه إلى تلف الدماغ وخاصة للأطفال، يوجد الزئبق في الماء على هيئة كبريتيد الزئبق وهو غير قابل للذوبان ويتواجد على شكل عضوي مثل فينول ومثيل وأخطرها هو مثيل الزئبق الذي يسبب شلل الجهاز العصبي والعمى، أما في الأسماك فإن مثيل الزئبق يتراكم داخلها بتركيزات عالية نتيجة التلوث وينتقل من الأسماك إلى الإنسان.

- **الحديد والمغنيسيوم:** يسبب الحديد والمغنيسيوم تغير لون الماء إلى أشبه بالصدأ ولا يسبب ضررا إلا إذا كان بكمية كبيرة وأكثر وجودهما في المياه الجوفية.

- **مركبات عضوية:** كثير من المركبات العضوية تسبب تلوث الماء وأشهرها التلوث بالبترول ومشتقاته والمبيدات الحشرية والمبيدات الفطرية وغيرها من الكيماويات الصناعية.

- **الهالوجينات:** يستخدم الكلور والفلور لتعقيم المياه من الميكروبات الضارة ولكن عند وجود مواد عضوية أو هيدروكربونات في المياه فإنها تتفاعل مع الكلور مكونة مركبات هيدروكربونية كلورية مسرطنة.

- **المواد المشعة:** مثل الراديوم الذي يسبب السرطان وخاصة سرطان العظام. [8]

1-6- طرق معالجة تلوث المياه:

تتوفر حاليا عدة طرق لمعالجة حالات تلوث المياه وتعتمد هذه الطرق أساسا على نوع الملوثات المائية ومصدرها وكذلك على حجم التأثيرات الضارة لتلك الملوثات على البيئة المائية وسيتم التطرق إلى بعض هذه الطرق لأنواع من الملوثات حيث يمكن تطبيق بعضها لمعالجة نوع من التلوث الذي فيه يرجع إلى مصادر مختلفة ومن هذه الطرق:

1-6-1-الطرق الفيزيائية:

ويتم خلالها عزل الشوائب والمواد العالقة وغير الذائبة والمواد الكبيرة من المياه الملوثة وذلك باستخدام المناخل أو المصافي والمرشحات, من أكثر الطرق استعمالا:

1-1-6-1- الامتزاز بالكربون المنشّط:

تُعالج مياه الفضلات الصناعية أولاً بالترسيب أو الترشيح لإزالة المعادن الثقيلة المترسبة ثم تُمرّر المياه على عمود أو حوض حاوٍ على الفحم المنشط حيث تلتصق ذرات المادة المنحلة بالكربون, تعد هذه الطريقة فعالة في إزالة المواد العضوية كما تُستعمل بشكل شائع في إزالة الكلور من المياه حيث إن الكلور (وهو من فئة الهالوجينات) يجري امتزازه بشدة من قِبل الكربون المنشّط, لا تُستعمل هذه الطريقة عند وجود نسب عالية من الحديد أو المنغنيز التي تسبب صدأ حبيبات الكربون مما لا يسمح بإزالتها بواسطة الغسيل العكسي، كذلك يجب أن يكون الماء متوازناً من ناحية ثاني أكسيد الكربون خاصة وأن نقصانه يؤدي إلى تفكك HCO_3 و ظهورCO_2 في الماء.

$$2HCO_3 \rightarrow CO_3 + CO_2 + H_2O$$

إن جذر CO_3 يؤدي الى ترسب HCO_3 حول جزيئات الكربون مما يخفض نشاطها في الامتزاز. عند تماس كامل سطوح ذرات الكربون المنشّط مع المواد المنحلة تستبدل بذرات جديدة بحيث يتم تنظيف وغسيل الكتلة السابقة وإعادتها مرة أخرى إلى الاستخدام. [9]

1-6-1-2-عملية الترسيب:

هي إحدى طرق معالجة المياه عن طريق الاعتماد على الجاذبية، وتتم بواسطة ترك المياه تحت ظروف هادئة (ساكنة) إلى أن تستقر الجسيمات ذات الكثافة العالية (أكثر كثافة من الماء) تدريجياً في قاع الحوض أو الخزان, وتُسمّى هذه العملية بالترسيب العادي وتتم هذه العملية في محطات المعالجة عن طريق بناء صهاريج الترسيب المستقرة التي تتدفق المياه عبرها ببطء وبشكل منتظم، وتكون هذه الصهاريج مستطيلة الشكل أو دائرية بعمق 3 أمتار, وتمر المياه أثناء معالجتها بما يسمى بالسدود التي تعمل على إزالة الشوائب الكبيرة وتُسمّى طبقة المواد الصلبة المترسّبة في قاع الخزان بالحمأة، وتم تجهيز صهاريج الترسيب الحديثة مع كاشطات ميكانيكية لدفع الرواسب في قاع الخزان باستمرار نحو خزّان تجميع آخر، وتعتمد كفاءة خزان التّرسيب على مساحة سطحه أكثر من اعتماده على العمق والحجم حيث إن الخزان الضحل نسبياً وذو المساحة السطحية الكبيرة يكون أكثر فاعليّةً من الخزان العميق جداً الذي يحتوي على الحجم نفسه ولكن لديه مساحة سطح أصغر, وعلى الرغم من ذلك فإن معظم صهاريج الترسيب لا يقل عمقها عن 3 أمتار من أجل توفير مساحة كافية لطبقة الرواسب الصلبة والتخلص منها. [14]

1-6-1-3- عملية التخثّر:

لتجميع المواد العالقة حيث لا يمكن إزالة الجسيمات الدقيقة جداً عن طريق عملية الترسيب، حيث إن الجسيمات الكبيرة والثقيلة تستقر في القاع بسهولة ولكن الجسيمات الأصغر حجماً تحتاج لوقت طويل جداً لتستقر وفي بعض الحالات لا تستقر على الإطلاق، ولهذا يجب أن تسبق عملية الترسيب عملية كيميائية تُعرف بالتخثّر وهي عملية يتم عبرها إضافة مواد كيميائية إلى الماء لتجمع الجسيمات غير الناضجة معاً في كتل أكبر من المواد الصلبة، وتُعد كبريتات الألومنيوم من أكثر مواد التخثر المستخدمة لتنقية المياه شيوعاً، كما يمكن استخدام مواد كيميائية أخرى مثل كبريتات الحديد أو ألومينات الصوديوم، وعادة ما تتم عملية التخثر على مرحلتين: الاختلاط السريع والاختلاط البطيء حيث يعمل الاختلاط السريع على توزيع مواد التخثّر بشكلٍ منتظم ومتساوٍ في جميع أنحاء الماء لضمان حدوث تفاعل كيميائي كامل بعد ذلك يكون هناك حاجة إلى فترة أطول من التخثر البطيء ويتم ذلك عن طريق عملية الاختلاط البطيء لتعزيز تصادمات الجسيمات وتعزيز نمو الكتل. [14]

1-6-1-4-عملية التصفية والترشيح:

هي العملية التي تلي عملية التخثر، حيث تتم عبر ما يُسمّى بعملية الترشيح وهي عملية فيزيائية يتم عن طريقها إزالة الشوائب من الماء عن طريق رشها للأسفل ومرورها بطبقة من المواد المسامية الحبيبية مثل الرمل، بحيث تصبح الجسيمات العالقة محصورة داخل المسام في وسائل الترشيح كما أنها تزيل الأوّليات والألوان الطبيعية الضارة وغالباً ما تتم عملية الترشيح للمياه السطحية الملوّثة بعد خطوات التخثر والترسيب، أما بالنسبة للمياه السطحية ذات التعكر المنخفض نسبياً فيمكن استخدام عملية الترشيح المباشر دون الحاجة للمرور بعملية الترسيب، وهناك نوعان من المرشحات الرملية التي تستخدم في عملية الترشيح هما المرشحات البطيئة والمرشحات السريعة، حيث تتطلب المرشحات البطيئة وجود مساحة سطحية أكبر بكثير من المرشحات السريعة وتتكون المرشحات البطيئة بشكل أساسي من طبقة من فحم الأنثراسايت ويقع أسفلها طبقة أخرى من الرمال الناعمة، حيث تعمل طبقة الفحم على تصفية الكتل الكبيرة وتعمل طبقة الرمال الناعمة على تصفية الشوائب الأصغر وهذا ما يسمى بالترشيح المتعمق، وفي بعض محطات المعالجة الحديثة يتم إضافة طبقة ثالثة من معدن كثيف محبّب يدعى العقيق لزيادة الدقة في التصفية والترشيح، من ناحية أخرى توجد المرشحات السريعة في هياكل خرسانية تشبه الصندوق وعادةً ما يتم بناء خزان كبير يسمى بئراً تحت المرشحات مباشرةً ليتم حفظ الماء مؤقتاً بعد الترشيح، كما يوجد طبقة من الحصى الخشنة لاستكمال عملية الترشيح ويجب تنظيف مجرى المرشّح باستمرار عن طريق الغسيل العكسي بدفع المياه النظيفة صعوداً مما يؤدي إلى توسعة طبقة المرشّح قليلاً وحمل الشوائب في أحواض الغسيل. [14]

1-6-1-5 عملية التعويم:

تستخدم طريقة التعويم للندف بالهواء أو بالغاز بدلا من طرق الترسيب التقليدية لمعالجة مياه الصرف المحتوية على مواد صلبة معلقة بشكل دقيق أو ملوثات زيتية، نظرا يصعب معالجة مياه تحتوي على مواد ذات كثافة قريبة من كثافة المياه بطرق اقتصادية خاصة في حالة تكون مستحلبات من المياه والزيت مما يستلزم وقت طويل جدا لإتمام عملية الفصل وفي مثل هذه الحالات يمكن تسريع عمليات الفصل بالترسيب باستخدام تقنية التعويم أو الطفو، حيث يضخ هواء مضغوط أو غاز في المياه لإذابة أكبر كمية ممكنة من الهواء في المياه، عند إزالة الضغط عن الماء يتحرر الهواء أو الغاز منه مكونا فقاعات ترتفع الى سطح حاملا معه جزيئات المواد الصلبة او الملوثات الزيتية تلتحم فقاعات الهواء بجزيئات الملوث وتكفي قوة الطفو للجزيء المركب مع الهواء أو الغاز التي لها كثافة أعلى من الماء من أن تطفو إلى السطح حيث يسهل إزالتها بطريقة الكشط. [13]

1-6-2- الطرق الكيميائية:

وتشمل استخدام بعض العمليات الكيماوية التي تساعد على فصل المواد غير المرغوبة وتجميعها للتخلص منها، وقد تستعمل في محطات تنقية وتصفية المياه لإزالة المواد العالقة باستعمال أملاح الشب أو مركبات الحديد. تشتمل طرق المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي على إضافة كيماويات، وتعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية من أجل التخلص من أو تحويل الملوثات إلى مواد يسهل فصلها، ومن أكثر الطرق الكيميائية شيوعا في هذا المجال، الترسيب، والامتزاز .

تتم المعالجة بالترسيب الكيميائي من خلال تكوين راسب كيميائي، وفى معظم الاحيان يحتوي هذا الراسب على المكونات التي تفاعلت مع المواد الكيماوية المضافة إلى جانب المكونات الأخرى التي قد تفصل أثناء الترسيب. أما الامتزاز فيعتمد على قوة الجذب بين الأجسام للتخلص من مركبات معينة من خلال التصاقها بسطح المواد الصلبة، كما تهدف العمليات الكيميائية إلى ضبط قيمة الأس الهيدروجيني، وإضافة مواد مانعة لتكون القشور، والترسبات، والأكسدة، بالإضافة إلى طرق معالجة أخرى لإزالة المعادن الثقيلة وإزالة المواد السامة وغيرها. يصحب المعالجة الكيميائية طرق معالجة فيزيائية، وقد تتطلب أيضا استخدام بعض طرق المعالجة البيولوجية. [10]

1-6-3-الطرق البيولوجية:

تعتمد طرق المعالجة البيولوجية على النشاط البيولوجي في التخلص من الملوثات العضوية (الرغوية أو الذائبة) القابلة للتحلل بيولوجيا، تتم هذه العملية من خلال تحويل الملوثات إلى غازات تتسرب إلى الهواء الخارجي، أو تتحول إلى نسيج من الخلايا البيولوجية (الحمأة) التي يمكن التخلص منها عن طريق الترسيب، وللتخلص أيضا من المغذيات (النيتروجين، الفسفور). تعاد الحمأة المترسبة في أحواض الترسيب النهائي إلى أحواض التهوية مرة أخرى لتكون الوسط الذي يتم بواسطته عملية الأكسدة العضوية، ويراعى التقليب المستمر لمنع حدوث أي ترسيب داخل الحوض خوف من تراكم الرواسب مما يقلل من كفاءة عملية الأكسدة وتنشيط البكتريا اللاهوائية في منطقة الترسيب، ويلي وحدات المعالجة البيولوجية أحواض ترسيب نهائية لإزالة المواد العالقة المؤكسدة، وتكون المياه الخارجة الناتجة من هذه العمليات لا تحتوي إلا على كميات قليلة من المواد العالقة، وقيم منخفضة من طلب الأكسجين الحيوي, طرق المعالجة البيولوجية تكون هوائية أو لا هوائية، وتحتوي طرق المعالجة على العديد من العمليات، ويمكن استخدم طريقة أو أكثر في محطة المعالجة. تتطلب المعالجة البيولوجية الهوائية إضافة الهواء إما بطريقة مباشرة بواسطة كباسات ناشرة للهواء، أو بطريقة غير مباشرة باستخدام هوايات ميكانيكية أو الإثنين معا، كما تحتاج أيضا ضبط قيمة الأس

الهيدروجيني ودرجة الحرارة للحفاظ على حياة الكائنات الحية الدقيقة اللازمة لعمليات المعالجة البيولوجية، ويجب التأكد من تزويدها بمواد التغذية والتهوية وكميات الأكسجين المناسبة. كما يجب أن تدار محطات المعالجة البيولوجية بعناية أثناء استخدامها الكائنات الحية الدقيقة لهضم الملوثات نظرا لاحتمالية وجود بعض المواد أو المركبات التي قد تكون سامة للبكتيريا المستخدمة في عمليات المعالجة، لذا فقد يكون من الضروري إجراء بعض طرق المعالجة الفيزيائية أو الكيميائية الأولية. [11]

عمليات المعالجة البيولوجية تقوم بها مجموعات من الأجسام والكائنات الحية الدقيقة التي تستهلك المواد العضوية كغذاء لها وتحويلها الى النواتج النهائية لعمليات الايض وهي ثاني أكسيد الكربون والماء والطاقة الضرورية لنمو الجراثيم وتكاثرها.

يتلخص أهم أعمال عمليات المعالجة البيولوجية فيما يلي:

- إزالة المحتوى البيولوجي الكربوني Carbonaceous"

- تحويل الأمونيا، أو النيتروجين العضوي إلى نترات .

- تحويل النترات إلى نيتروجين يتطاير إلى الجو " نزع النيتروجين ."

- تحويل المادة العضوية في الحمأة الناتجة عن عمليات المعالجة الفيزيائية والبيولوجية إلى غازات وأنسجة خلوية (التثبيت)

تتميز طرق المعالجة البيولوجية عن طرق المعالجة الأخرى مثل الأكسدة الحرارية أو الأكسدة الكيميائية بانخفاض التكاليف الاستثمارية الرأسمالية وتكاليف التشغيل، وأصبحت جزءا هاما من طرق المعالجة المتكاملة في صناعة البتروكيماويات. [12]

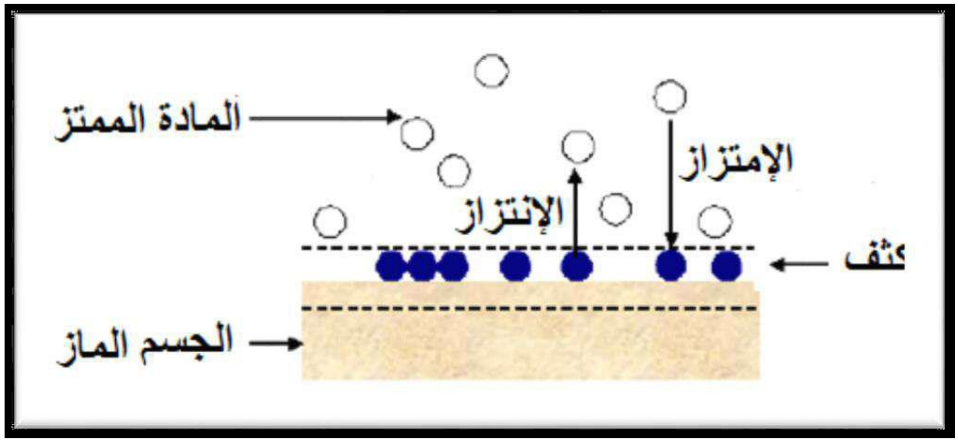
الفصل الثاني

الامتزاز

2-1- تعريف الامتزاز Adsorption :

يعرف الإمتزاز بأنه عملية تثبيت جزيئات أو جذور أو شوارد على سطح جسم ما يسمى بالجسم الماز (Adsorbant)، حيث يقوم بعمله في وسط غازي أو سائل. الظاهرة إذا تتعلق بسطح الجسم الماز حيث ترتبط الجزئيات الممتزة به بقوى فيزيائية أو كيمائية مختلفة مثل قوى فاندرفالس والروابط الهيدروجينية والقوى الكهربائية الساكنة وغيرها، وبحسب طبيعة العناصر المشاركة بهذه الظاهرة [15].

ويمكن تعريف الإمتزاز بظاهرة سطحية تلتصق بها جزيئات الغاز أو السائل بالأسطح الصلبة للمواد المازة وفقا لعمليات مختلفة أكثر أو أقل كثافة، غالبا ما يتم التمييز بين الإمتزاز الكيميائي والإمتصاص. العملية المعاكسة للامتزاز تعرف بالانتزاز، علاوة على ذلك، فإن الامتزاز هو ظاهرة عفوية ويحدث بمجرد أن يتلامس سطح صلب مع غاز أو سائل. يُطلق على الجزيء الذي يتم إمتزازه بشكل عام الممتز (Adsorbat) [16].



الشكل 2-1: يوضح عملية الامتزاز

2-2- المواد المازة :

إن التطور التكنولوجي الكبير وما سببه من مخلفات صناعية مضرة في البيئة والمجتمع رافقه تطور تقنيات مختلفة لمعالجة التلوث الذي يحدثه على جميع الأصعدة، وكان لعملية الإمتزاز دور كبير في هذا النوع من المعالجات، وبسبب إزدياد هذه التطبيقات وتنوع مجالاتها أصبح هناك خيارات كثيرة الإستخدام وأنواع متعددة من المادة المازة. فهناك مواد مازة ذات منشأ لا عضوي ومواد أخرى عضوية. لقد تم إستخدام العديد من المواد اللاعضوية المحضرة كمواد مازة، بعض من هذه المواد استخدم على الرغم من كونها مواد مازة ضعيفة بسبب رخص ثمنها في حين أن مواد لا عضوية أخرى أثبتت أنها مواد مازة فعالة بشكل كبير. ومن المواد اللاعضوية التي وجدت بأنها مازة جيدة هي الألومينا المنشطة والسليكا والزيولايت.

وهناك العديد من المواد ذات المنشأ العضوي المستخدمة كمواد مازة صناعية وطبيعية كالكربون المنشط وبعض البوليمرات الحيوية ذات الوفرة الطبيعية كالسليلوز والجيتين (Chitin) والكولاجين (Collage) وغيرها[17]. ونذكر منها:

2-2-1- الكربون المنشط (charbon actif):

يعتبر الكربون المنشط واحد من أهم الكربونات الصناعية وهو معروف منذ آلاف السنين، فقد أستخدمه المصريون القدماء منذ 2000 سنة قبل الميلاد لتنقية المياه المستخدمة للأغراض الطبية، وأول تطوير لهذا النوع من الكربون كان خلال الحرب العالمية الأولى وقد ترافق تطوره مع تطور الصناعة. يقوم الكربون المنشط بإمتزاز الملوثات من خلال المسامات المنتشرة على السطح حيث إما أن تتكون روابط كيمائية بين ذرات أو جزيئات المادة المازة (الكربون المنشط) غير المشبعة إلكترونيا وذرات أو جزيئات المادة الممتزة (الشوائب) وعندها يسمى الإمتزاز بالإمتزاز الكيميائي، أو أن يتم الإمتزاز من خلال الفراغات والمسامات حيث تنتقل المادة الممتزة عبر الفراغات حتى تصل إلى السطوح الداخلية للمسامات وترتبط معها تلقائيا بواسطة قوى فاندر فالس وعندها يسمى الإمتزاز بالإمتزاز الفيزيائي، حيث أن القوة الإمتزازية في هذا النوع من الإمتزاز تعتمد على نوع المسامات والسطح النوعي للكربون المنشط بالإضافة إلى حجم الجزيئات الممتزة [18].

2-2-2- الزيوليت :

الزيوليت عبارة عن سيليكات ألومينيا متبلورة ومسامية، ناتجة عن تجميع رباعي السطوح SiO_2 و AlO_4 مرتبطة بذرات الأكسجين التي تشترك فيها. هذا الهيكل البلوري يخلق شبكة من المسام ذات الحجم الموحد التي تميز الزيوليت عن الممتزات الصغيرة الأخرى. تطبيقات الزيوليت في الصناعة عديدة ومتنوعة، طبيعتها المحبة للماء تستخدم في تجفيف الغازات، يستخدم تأثير المنخل الجزيئي في عمليات الفصل، تسمح إمكانية استبدال الكاتيون التعويضي باستخدام الزيوليت في عمليات التبادل الأيوني مثل تليين الماء عند استبدال الكاتيون ببروتون، والزيوليت له طابع حمضي يستخدم في التفاعلات التحفيزية خاصة في صناعة البترول. تستخدم خصائص امتزازها في عمليات التنقية، في صناعة الأدوية أو في حماية البيئة لامتزاز المركبات العضوية المتطايرة في النفايات السائلة والغازية أو المعادن الثقيلة أو الملوثات العضوية في النفايات السائلة المائية [19].

2-2-3- هلام السيليكا (silica gel) :

هلام السيليكا عبارة عن بنية بوليمرية مجففة يتم التحكم فيها من تخثر محلول غرواني لحمض السيليك لتشكيل هلام السيليكا الممتز. تستخدم هذه المادة المازة في معظم الصناعات لإزالة المياه نظرا لقدرتها القوية على مقاومة الماء لسطح هلام السيليكا تجاه الماء. بعض تطبيقات هلام السيليكا هي إزالة الماء من مادة الهواء غير المتبلورة تتكون من جزيئات كروية بحجم 2-20 نانومتر ملتصقة، تجفيف الغازات غير التفاعلية، تجفيف الغازات التفاعلية، إمتزاز كبريتيد الهيدروجين، إمتصاص بخار الزيت وإمتصاص الكحوليات [20].

2-2-4- الطين :

يتميز الطين بقدرة امتزاز عالية وهذا راجع إلى مساحة سطحه النوعي وقدرة التبادل الكاتيوني وتتفاوت على حسب نوع معدن الطين المشكل له، واستغلت خاصية الامتزاز له في العديد من المجالات منها في البناء والتشيد، الصناعة الزراعية، في الأعلاف الحيوانية، صناعة النسيج والورق، الصناعة الدوائية، صناعة السيراميك، التخلص من النفايات المشعة، صناعة النفط وإنتاج الطلاء [21].

2-3- أنواع الامتزاز :

العديد من الدراسات أشارت إلى أن عملية الامتزاز يمكن تقسيمها إلى نوعين، فعند اقتراب المادة الممتزة من السطح الماز تحدث عملية الامتزاز بالاعتماد على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز وحرارة عملية الامتزاز، فإذا تم الارتباط بين الجزيئات بأواصر ضعيفة متمثلة بقوى فاندر فال (van der waals forces) يدعي بالامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption) ومختصرة (Physisorption)، أما إذا كان الارتباط بين الجزيئات بقوى كيميائية قوية يدعى بالامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption)ومختصرة (Chemisorption) [22].

2-3-1-الامتزاز الفيزيائي :

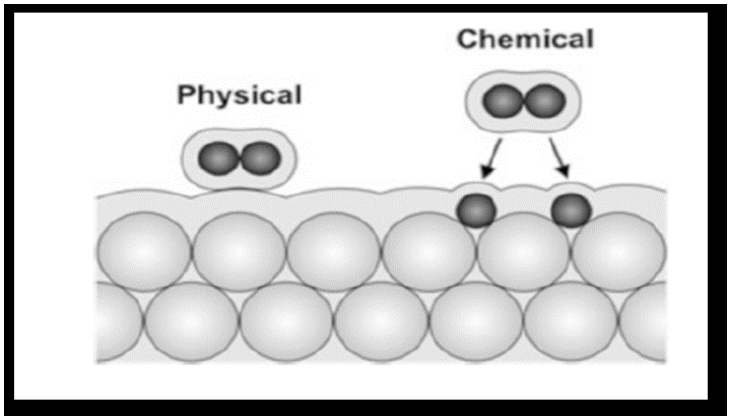
على عكس الإمتزاز الكيميائي، فإن الإمتزاز الفيزيائي سريع وقابل للعكس ولا يسبب أي تعدي للجزيئات الممتزة. يتميز بقدرة ربط منخفضة تقل عن 10 كيلو كالوري/مول ويتوافق مع روابط ذات طبيعة إلكتروستاتيكية من نوع فان دير فالس في حالة هذا الامتزاز، يكون وقت الاحتفاظ للمادة الممتزة قصيرا ويمكن تغطية سطح الدعامة بطبقات جزيئية متعددة من المنتجات الممتزة. تتم مواجهة عملية التحلل بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة نظرًا لكونها منخفضة في الطاقة [23].

2-3-2- الامتزاز الكيميائي :

ويدعى للإختصار (chemisorption) وهو عبارة عن قوى ذات طبيعة كيميائية بين الذرات أو الجزئيات الممتزة والسطح الماز. هذا النوع من الإمتزاز يحدث في ظروف معينة على سطح معين و قد على سطح آخر عند توفر الظروف نفسها أو على سطح نفسه عند تغير الظروف المناسبة أي أنه يمتاز بالخصوصية (specificity) ويكون هذا النوع من الإمتزاز مصحوبا بتغيرات حرارية أعلى بكثير من الإمتزاز الفيزيائي، إذ تكون كمية الطاقة المتحررة نتيجة للإمتزاز الكيميائي أكثر من (100 كيلو جول/المول)، كذلك يكون هذا الإمتزاز موقعيا (Localized) أي لا تمتلك الجزيئية قابلية على الحرمة من مكان إمتزازها. وهو غير عكسي ويكون محددا بطبقة إمتزاز أحادية (Monolayer). وهذا لابد أنه تشير إلى أن الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجات غليان المادة الممتزة عند الظروف المناسبة، أما الإمتزاز الكيميائي فيحدث في درجات حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة وتؤثر درجة الحرارة تأثيرا مهما في حدوث الإمتزاز، فقد يحدث إمتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة و يتحول إلى إمتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية كما في حالة إمتزاز غاز الهيدروجين على سطح النيكل [17].

جدول 2-1: الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [27,26,25,24]

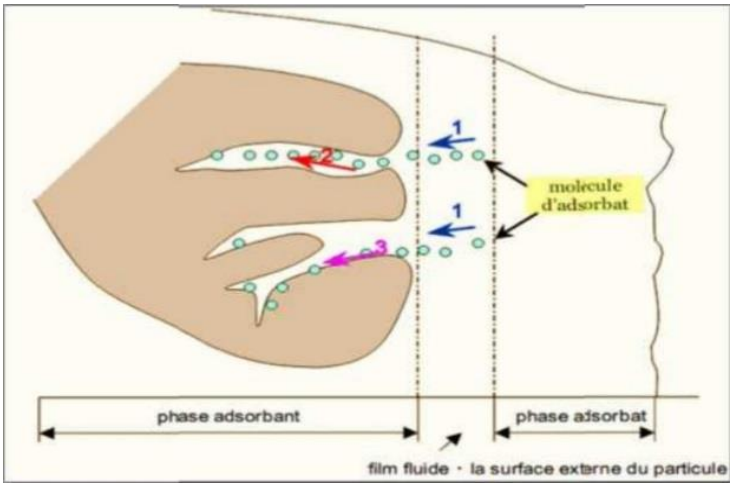
الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
طبيعية القوى الرابطة تكون قوى ضعيفة متمثلة بقوى فاندر فال	طبيعة القوى الرابطة تكون اقوى متمثلة باواصر كيميائية
لا يحتاج إلى طاقة تنشيط	يحتاج إلى طاقة تنشيط
عملية غير نوعية ممكن حدوثه تحت اي شرط	نوعي يجب توفر شروط معينة لحدوثه



الشكل 2-2: يوضح كيف يحدث الامتزاز الكيميائي والفيزيائي على السطح

2-4- ألية الامتزاز :

اثناء امتزاز نوع ما على مادة صلبة يحدث انتقال الكتلة للجزيئات من طور السائل باتجاه مركز المادة المازة، تتم هذه العملية داخل جزيء المادة المازة على عدة مراحل (الشكل2-3) :



الشكل 2-3: آلية نقل مكثف داخل حبة من المادة الصلبة.

1- الانتشار الخارجي .
2- الانتشار الداخلي (في المسام).
3- الهجرة السطحية [28].

أ- نقل الكتلة الخارجية (الانتشار الخارجي) الذي يتوافق مع نقل المذاب من داخل المحلول إلى السطح الخارجي للجسيمات .

ب- نقل كتلة المسام الداخلي (الانتشار الداخلي) الذي يحدث في سائل ملء المسام في الواقع تنتشر الجزيئات من سطح الحبيبات باتجاه مركزها عبر المسام .

ج- انتشار السطح بالنسبة لبعض المواد الممتزة قد يكون هناك أيضا مساهمة من انتشار الجزيئات الممتزة على طول أسطح المسام على مقياس الحبوب الممتزة [29].

2-5- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز :

عندما تتلامس مادة صلبة مع محلول فإن كل مكون من هذا الأخير المذيب والمذاب يظهر ميلا إلى الامتزاز على سطح المادة الصلبة لذلك هناك منافسة على السطح بين اثنين من الامتزازات التنافسية، الحالة الأكثر إثارة للاهتمام هي عندما يكون امتزاز المادة المذابة أكبر بكثير من امتزاز المذيب، لذا فإن الكمية التي يتم امتزازها تعتمد على العديد من العوامل أهمها [30]:

2-5-1- مساحة السطح :

يتم تعريف السطح المحدد للمادة الصلبة على أنه سطح لكل وحدة كتلة، ويتم التعبير عنه بـ (m^2/g) بشكل عام، تتناسب سعة الامتزاز لمادة الامتزاز مع سطحها المحدد، فكلما زاد السطح زادت كمية الجزيئات الممتزة [31].

2-5-2- درجة الحرارة :

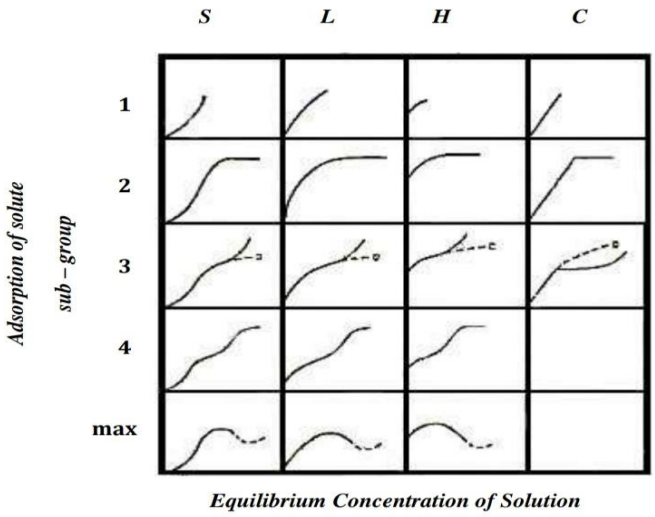
الامتزاز هو عملية ناتجة عن العديد من العمليات في الواجهة الصلبة والسائلة، يمكن أن يكون طاردا للحرارة أو ماصا للحرارة أو لاحراريا، لذلك فهو مشروط بدرجة الحرارة وبالتالي فإن زيادة درجة الحرارة تفضل عملية الامتزاز الكيميائي بينما يؤدي خفضها إلى تفضيل عملية التحلل [32].

2-5-3- الرقم الهيدروجيني pH :

يعد الرقم الهيدروجيني للوسط أحد العوامل المهمة التي تتحكم في عملية الامتزاز بسبب تأثيرها على كل من هيكل الممتز وبنية الممتزات، وكذلك إلى آلية الامتزاز. يلعب دورا مهما في حركة أيونات المعادن، وهذا هو السبب في أن الاختلاف في درجة الحموضة في الوسط يؤدي إلى تغييرات كبيرة في عملية الامتزاز [31].

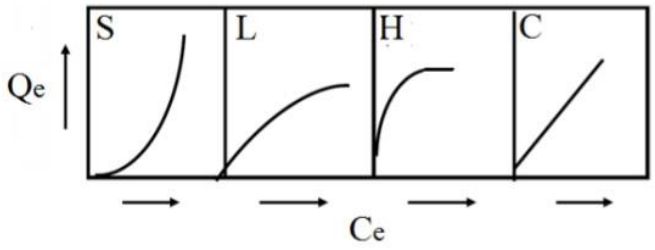
2-6- ايزوتارم الامتزاز :

متساوي الامتزاز هو منحنى يمثل الكمية الممتزة على سطح المادة الصلبة كدالة ضغط (P) لمرحلة المائع وعند درجة حرارة معينة (T)، يسمح لنا هذا المنحى بالحصول على خصائص المادة الصلبة مثل المسامية والسطح المحدد...الخ [33]. يختلف شكل المنحنى المتساوي الحراري وفقا للثنائي كثف – دراسة الممتزات، تم تصنيف متساوي درجة حرارة الامتزاز للمذابات ذات القابلية المحدودة للذوبان بواسطة جيل وسميث إلى أربع فئات رئيسية [34], وضمن الأصناف الرئيسية توجد أصناف ثانوية تعرف بـ (1, 2, 3, 4 and Max) كما موضح في الشكل التالي [35]:



الشكل 2-4: أصناف ايزوتارم الامتزاز حسب تصنيف Giles.

لا تتصرف جميع أنظمة الممتزات - الممتزات بطريقة نفسها من الناحية التجريبية، نميز بين أربع فئات رئيسية تسمى:(S: سيني, L: لانجمير, H: تقارب عالي, C: التقسيم المستمر) ويتم رسمها كما في الشكل التالي [34] :



الشكل 2-5: منحنيات الايزوتارم وفقا لـ giles

Qe: الكمية الممتزة عند التوازن.

Ce: تركيز المحلول عند التوازن.

بعد هذا الوصف نقترب من تفسير فئات مختلفة من الايزوتارم كالتالي :

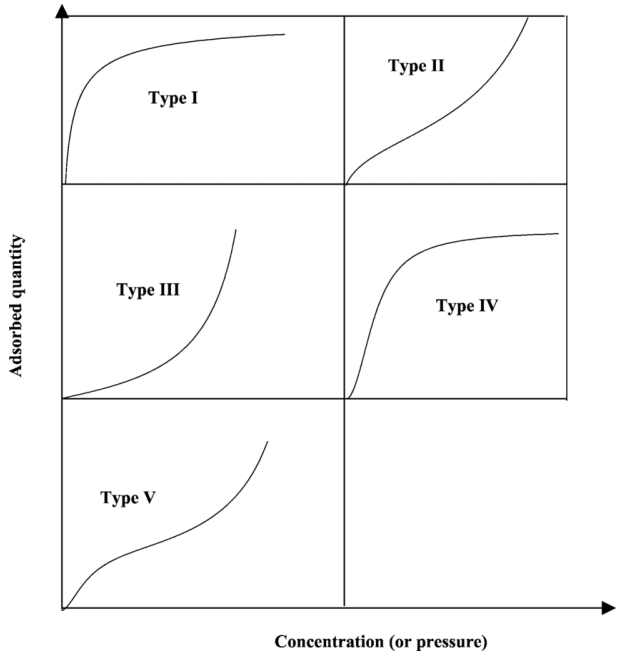
- الفئة S: تتسبب متساوي الحرارة في هذه الفئة عند التركيز المنخفض في حدوث تقعر لأعلى .

- الفئة L: يحتوي ايزوتارم من فئة L عند التركيز المنخفض في المحلول على تقعر يتجه للأسفل مما يعكس انخفاضا في المواقع الحرة مع تقدم الامتزاز .

- الفئة H: يكون الجزء الأولي من ايزوتارم عموديا تقريبا وتبدو الكمية الممتزة مهمة عند تركيز الصفر تقريبا للمذاب في المحلول.

- الفئة C: تتميز متساوي الحرارة من هذه الفئة بتقسيم ثابت بين المحلول والركيزة وصولا إلى الهضبة [34].

و قال (Brunauer) يمكن تلخيص الحالات المختلفة لازوتارم الامتزاز في خمسة أشكال كما مبينة في الشكل التالي [36،37] :



الشكل 2-6: أنواع مختلفة من ايزوتارم الامتزاز وفق تصنيف (Brunauer)

2-7- نماذج الامتزاز :

2-7-1- نموذج لانجمير (Langmuir) :

يقترح نموذج Langmuir أن الامتزاز أحادي الطبقة يحدث على السطح الصلب مع مواقع متجانسة متطابقة. كما يشير أيضا إلى عدم حدوث أي امتزاز آخر بمجرد تغطية المواقع النشطة بجزيئات الممتز. يتم تقديم متساوي الطبقة الأحادية المشبعة بالمعادلة التالية [38]:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \text{.....(1)}$$

تعطى معادلة لانجمير التي تم تطبيقها بنجاح على العديد من حالات الامتزاز بالمعادلة [39] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{.....(2)}$$

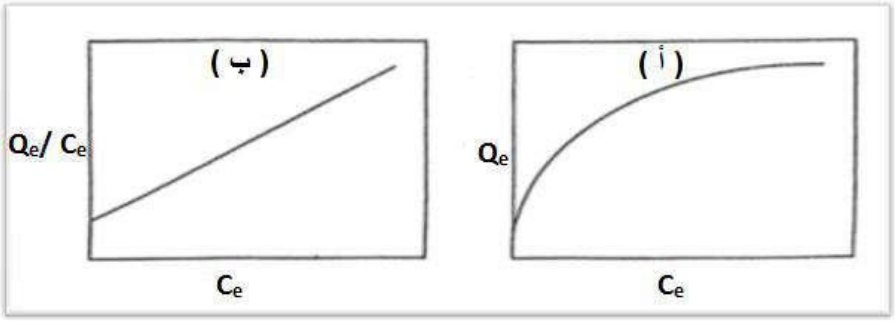
q_e: الكمية الممتزة عند التوازن ($mg.g^{-1}$).

C_e: التركيز عند التوازن ($mg.L^{-1}$).

q_m: السعة القصوى للامتزاز أحادية الطبقة.

k_L: ثابت التوازن لـ الامتزاز ($L \cdot mg^{-1}$) (يدل على طاقة الامتزاز وتقارب مواقع الربط).

تعكس المعادلة (2) الصيغة الخطية لمعادلة لانجمير, ومنها ثوابت لانجمير k_L و q_m يمكن الحصول عليها من رسم $\frac{C_e}{q_e}$ مقابل C_e فنحصل على خط مستقيم كما موضح في الشكل التالي:



الشكل 2-7: (أ) ايزوتارم لانجمير للامتزاز، (ب) الصورة الخطية لايزوتارم لانجمير .

حيث $\frac{1}{k_L q_m}$ يمثل التقاطع و$\frac{1}{q_m}$ الميل .

2-7-2- نموذج فرندليش :

اقترح العالم الألماني فرندليش في عام 1909 ميلادي نموذج لتفسير الامتزاز الايزوثيرمي عن طريق معادلة تربط بين كمية الغاز الممتز على سطح الصلب والضغط وتسمى المعادلة بمعادلة Freundlich.

$$\frac{x}{m} = KP^{\frac{1}{n}} \quad \text{.....(3)}$$

x: كتلة المادة الممتزة

m: كتلة المادة المازة

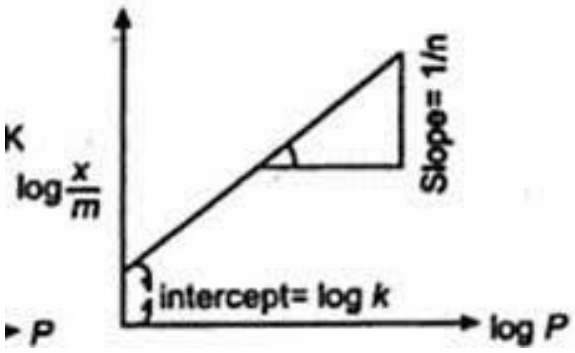
P: الضغط

K و n: ثوابت فرندليش يعتمدان على طبيعة المادة المازة والممتزة عند درجة حرارة معينة.

من أجل الحصول على قيمة K و n في معادلة فرندليش نقوم بأخذ اللوغاريتم الطبيعي لطرفي المعادلة لتصبح كالتالي:

$$\log\frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n}\log P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

برسم العلاقة بين $\log\frac{x}{m}$ و $\log P$ نحصل على خط مستقيم كما يوضح الشكل (2-9) حيث يمثل $\log K$ الجزء المقطوع من المحور و $\frac{1}{n}$ الميل .



الشكل 2-8: صورة خطية لنموذج فرندش .

يمكننا التعبير عن التركيز في معادلة فرندليش إذا استبدلنا الضغط بالتركيز ولكن يجب أن يكون التركيز بوحدة جرام جزئي/لتر فتصبح المعادلة كالتالي :

$$\log\frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n}\log C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

عيوب معادلة فزندليش غير صالحة للعمل عند الضغوط والتراكيز المرتفعة بسبب الحيود الذي يحدث في منحى الامتزاز، قيم الثوابت K و n تعتمد فيها على درجة الحرارة، تعتبر معادلة افتراضية وليس لها اساس نظري اشتقت منه [40].

2-7-3- نموذج تمكن :

يعد هذا النموذج من ايزوثيرمات الامتزاز إذ يحتوي على عامل من خلاله يحسب التفاعل بين المادة الممتزة والمادة المازة [41]. وصف هذا النموذج ايزوثيرمات امتزاز الهيدروجين على أقطاب البلاتين في المحاليل الحامضية. معادلة تمكن تعد معادلة ممتازة للتنبؤ بالتوازن في الطور الغازي، إذ افترض هذا النموذج أن حرارة الامتزاز من جميع الجزيئات في طبقة يقلل خطيا من تغطية المادة الممتزة للسطح بدلا من لوغارتميا، هذه المعادلة غير مناسبة في أنظمة الامتزاز المعقدة، ويشمل ذلك ايزوثيرم الامتزاز بالطور السائل [42]. ويمكن تمثيل ايزوثيرم تمكن بالنحو الأتي :

$$q_e = b_T \mathrm{Ln}(k_T . C_e) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان (mg/g) .

b_T : ثابت تمكن.

K_T : ثابت الارتباط عند الاتزان ($L.g^{-1}$) .

ويمكن حساب ثابت تمكن بالمعادلة التالية :

$$bT = \frac{R.T}{b} \quad \text{.....(7)}$$

b : حرارة الامتزاز ($J.mol^{-1}$)

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

R : الثابت العام للغازات ($8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$)

ويمكن الحصول على الشكل الخطي للايزوثيرم بإعادة ترتيب المعادلة فتكون المعادلة على النحو التالي :

$$q_e = b_T \ln K_T + b_T \ln C_e \quad \text{.....(8)}$$

وعند رسم q_e مقابل $\ln C_e$ يتم الحصول على قيم الثوابت b_T و K_T من قيم الميل والتقاطع.

2-8- حركية الامتزاز :

يوجد عدة نماذج يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب عن الصلب.

2-8-1- نموذج الرتبة الأولى :

اقترح العالم (LAGERGREN) سنة1898 نموذجا حركيا شبه الرتبة الأولى [43]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{.....(9)}$$

q_e : كمية المادة الممتزة عند الإتزان (mg/g)

q_t : كمية المادة الممتزة عند اللحظة t (mg /g)

K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})

T : زمن الامتزاز (min)

تكامل المعادلة السابقة يعطي :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{.....(10)}$$

2-8-2- نموذج الرتبة الثانية :

سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلقة بالكمية الممتزة على السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن [44]. تكتب العلاقة على الشكل التالي [44]:

$$\frac{d_q}{d_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{.....(11)}$$

تكامل هذه العلاقة يعطي :

$$\frac{t}{q_t} = (\frac{1}{q_e})t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{.....(12)}$$

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى (min^{-1})

2-8-3- نموذج الانتشار داخل الجسيمات :

تم استخدام هذا النموذج على أساس النظرية التي قدمها ويبر وموريس(Weber and Morris) لتحديد ألية الانتشار، وفقا لهذه النظرية تتغير الكمية الممتزة تناسبيا تقريبا مع الجذر التربيعي لوقت الاتصال t حسب العلاقة التالية [45]:

$$q_t = K_{id}\sqrt{t} + I \quad \text{.....(13)}$$

K_{id} : ثابت معدل الانتشار داخل الجسيمات $\left(mg.g^{-1}min^{-\frac{1}{2}}\right)$

2-9- الدراسة الترمودناميكية للامتزاز :

من المهم جدا تحديد المعاملات الديناميكية من أجل معرفة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، فهذه الظاهرة يمكن أن تكون ماصة للحرارة، ناشرة للحرارة أو لا حراري وهذا راجع إلى طبيعة المادة المازة والممتزة. والمعاملات الديناميكية الواجب مراعاتها لتحديد نمط عملية الامتزاز هي:

$\Delta G°$: التغير في الطاقة الحرة لجيبس (Kj/mol).

$\Delta S°$: التغير في الانتروبي القياسي (Kj/mol).

$\Delta H°$: التغير في المحتوى الحراري القياسي (° Kj/mol.K).

يمكن الوصول إلى هذا المعاملات من خلال المعادلة التالية:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \text{.....(14)}$$

$$\Delta G° = -RTlnK_d \quad \text{.....(15)}$$

وبمطابقة العلاقتين نتحصل على معادلة Van Hoff التالية:

$$K_d = Ce/qe \quad \text{.....(16)}$$

$$lnK_d = -\Delta H°/RT + \Delta S°/R \quad \text{.....(17)}$$

حيث أن:

R: ثابت الغازات المثالي (8.314 j/mol.K).

T: درجة الحرارة المطلقة(° K).

K_d: معامل التوزيع للامتزاز.

برسم منحنى lnK_d كدالة لـ $(1/T)$ يتم الحصول على $(-\Delta H°/R)$ و التقاطع $(\Delta S°/R)$.[46]

الفصل الثالث

استعمال المخلفات الزارعية في إزالة الملوثات

3-1- المخلفات الزراعية:

النفايات الزراعية هو مصطلح عام للمواد العضوية التي يتخلص منها البشر في عملية الإنتاج الزراعي. تتميز بمدى واسع من المصادر، بكميات كبيرة، قابلة للتجديد، قابلة للتحلل البيولوجي وصديقة للبيئة. مع التطور السريع للصناعة والاستغلال المفرط للموارد الطبيعية والبيئية تسبب التلوث في أضرار جسيمة لصحة الإنسان، لذلك من الضروري حل هذا المشكل. توجد طرق تقليدية لإزالة الملوثات من المواد الغازية والسائلة مثل المعالجة البيولوجية، التلبد، الفصل بالأغشية، الترسيب الكيميائي، الامتزاز والتبادل الأيوني. من بين هذه الطرق أعتبر الامتزاز وسيلة فعالة من حيث التكلفة لإزالة العديد من الملوثات. الامتزاز بالكربون المنشط طريقة فعالة وموثوقة، الكربون المنشط له مساحة سطح عالية، هيكل مسامي دقيق، توزيع موحد لحجم المسام، مسامية عالية، تفاعلية سطحية عالية، قوة ميكانيكية فائقة وقدرة امتزاز قوية. ومع ذلك فإن التكلفة العالية دفع هذا النهج إلى البحث عن مواد أخرى مازة بديلة. النفايات الزراعية هيكل فضفاض مسامي ويحتوي على الكربوكسيل والهيدروكسيل ومجموعات تفاعلية أخرى، يمكن استخدامه ككتلة حيوية للامتزاز في مجال إزالة التلوث، والتي لا يمكن أن تقلل العبء البيئي فقط ولكن تحقق أيضا تأثير "معالجة النفايات عن طريق النفايات".

في السنوات الأخيرة يتم إنتاج قدر كبير من النفايات الزراعية كل عام في جميع أنحاء العالم. التخلص من هذه النفايات واسعة النطاق تسبب تلوثا بيئيا خطيرا، كمية كبيرة من N_2O و SO_2 و CH_4 و يتولد الدخان أثناء عملية حرقها، مما يؤدي إلى تلوث خطير للغلاف الجوي. بالإضافة إلى المواد العضوية في روث الماشية والدواجن، هناك كتلة البكتيريا المسببة للأمراض والبيض الطفيلية والمعادن الثقيلة. يتم رميها مباشرة في المياه دون معالجة مناسبة، مما تسبب في تلوث خطير للمياه الجوفية وأنظمة المياه السطحية.

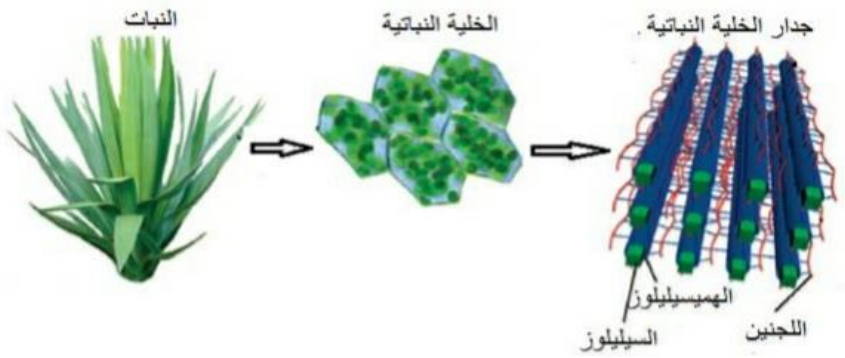
النفايات الزراعية متوفرة بكثرة وتستخدم بعدة طرق في الوقت الحاضر، حيث تستخدم كأسمدة عن طريق تحويل النفايات إلى سماد و محسن التربة باستخدام تقنية سماد المخلفات الزراعية مما يؤدي إلى عودة المواد العضوية للتربة وزيادة المحتوى العضوي للتربة، وضمان المعادن العضوية اللازمة لنمو النبات وبالتالي يقلل من استخدام الأسمدة الكيماوية والمبيدات. كما تستغل كعلف باستخدام قش المحاصيل كعلف، مما يساعد الحيوانات على الهضم والامتصاص وبالتالي الحد من حرق القش وتقليل انبعاثات غازات الاحتباس الحراري. التصنيع والبناء تعني المواد الخام للنفايات الزراعية أنها تستخدم كمادة خام لصناعة الورق وإخراج ألواح البوليمر بدلا من الخشب. وفي الوقت الحاضر ازداد الاهتمام باستعمال المخلفات الزراعية كمواد مازة، لذلك فهي كبيرة الأهمية [47].

النفايات الزراعية هي مواد لجنوسيليلوزية (Lignocellulosic) والمكونات الهيكلية الرئيسية هي السيليلوز والهميسيليلوز واللجنين.

3-2- المواد اللجنوسيليلوزية:

3-2-1-اللجنوسيليلوز (Lignocellulose):

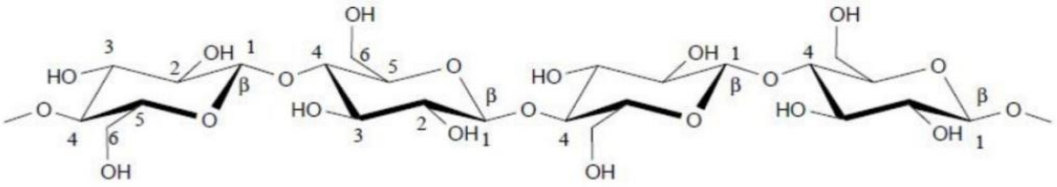
اللجنوسيليلوز هو مصطلح عام يستخدم لوصف الكتلة الحيوية النباتية (Plant biomass) التي تتكون أساسا من السيليلوز، الهميسيليلوز واللجنين كما هو موضح في الشكل وهي واحدة من الموارد الحيوية الأكثر وفرة في العالم ولكن غير مستغلة، تعتبر من بين أفضل مصادر الكربوهيدرات الرخيصة ويتم استخدامها كركيزة محتملة لإنتاج مجموعة من المنتجات عالية القيمة. تعتبر النفايات الزراعية ومخلفات الغابات من أكثر المواد الأولية إنتاجا للكتلة الحيوية من حيث الوفرة وقلة التكلفة [48].



الشكل 3-1: بنية المواد اللجنوسيليلوزية

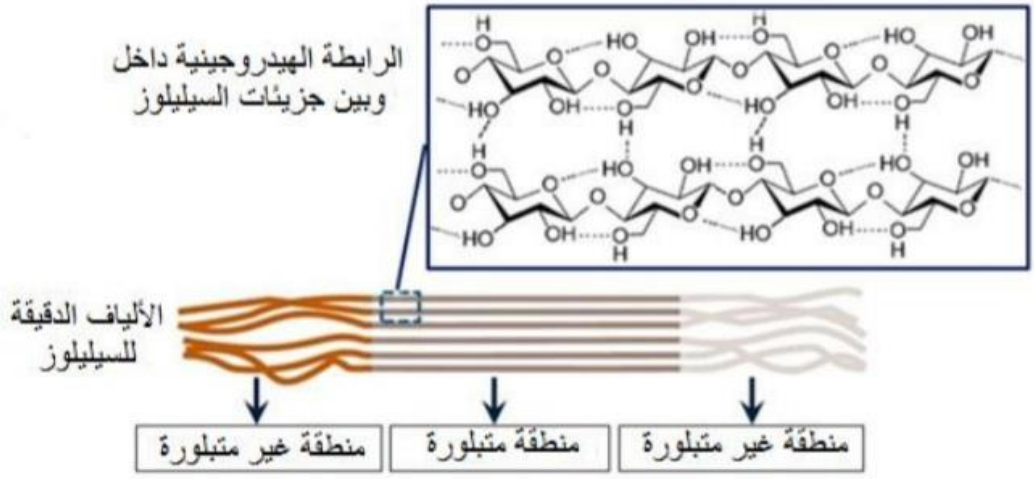
3-2-1-1-السيليلوز:

السيليلوز هو المركب الأساسي في الخلايا النباتية وبالذات في جدار الخلية النباتية وهو كذلك موجود في جميع أنسجة النباتات، يعتبر السيليلوز من أكثر المركبات الكيميائية وفرة على وجه الأرض وأكثرها رواجا حيث يشكل قرابة % 33 من بنية النباتات و % 90 من بنية القطن و % 45 في الخشب، وهو من السكريات المتعددة (Polysaccharide) والتي تتألف من سلسلة خطية لوحدات الغلوكوز تتراوح من المئات إلى الآلاف تتصل فيما بينها عن طريق الرابطة (1-4) β كما في الشكل:



الشكل 3-2: التركيب البنائي للسيليلوز

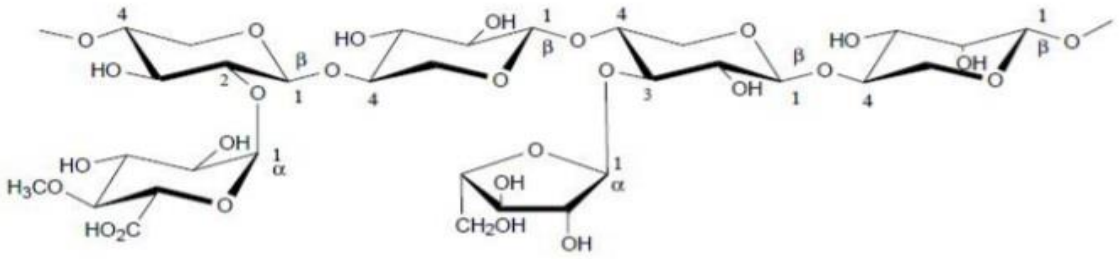
يعتبر السيليلوز من المواد الصعبة التلين بسبب الصلادة التي يمتلكها و الناتجة من الشبكة الكبيرة من الروابط الهيدروجينية التي توجد بين وحدات الغلوكوز المكونة لمادة السيليلوز مكونة ما يعرف بالتبلور (Crystallinity) و السبب الأخر هي درجة البلمرة العالية، إن هذين السببين لهما تأثير مهم على عدم ذوبان مادة السيليلوز في أغلب المذيبات العضوية وغير العضوية .السيليلوز موجود أيضا في شكل غير متبلور وهو قابل للذوبان ويمكن هضمه بسهولة عن طريق الإنزيمات [48].



الشكل 3-3: البناء البلوري للسيليلوز

3-2-1-2-الهميسيليلوز:

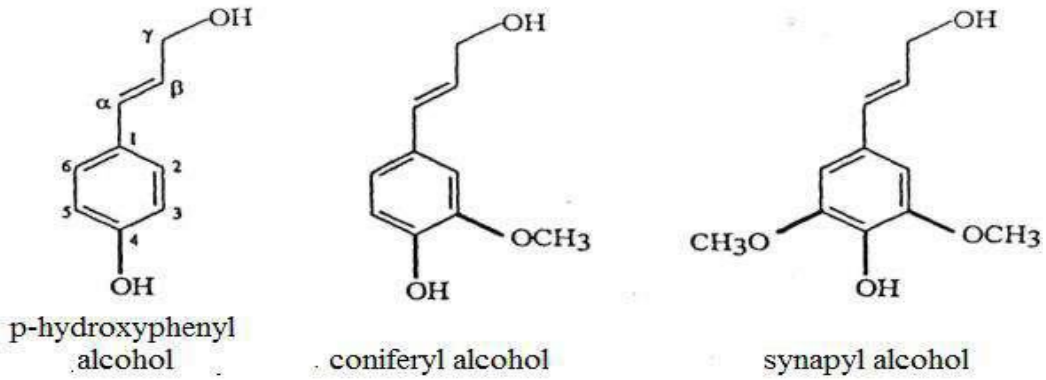
هو بوليمر غير متجانس مكون من سلاسل قصيرة للبوليسكاريد، يشكل من 15 إلى 35 % من الكتلة الحيوية ويتركب من خمسة مونومرات سكرية مختلفة (Galactose, Mannose, Glucose ،Xylose, Arabinose) يرتبط مع السيليلوز بروابط هيدروجينية ومع اللجنين بروابط تساهمية له درجة بلمرة منخفضة وبدون مناطق بلورية، لذلك يتحلل بسهولة نسبيا إلى سكريات أحادية [48].



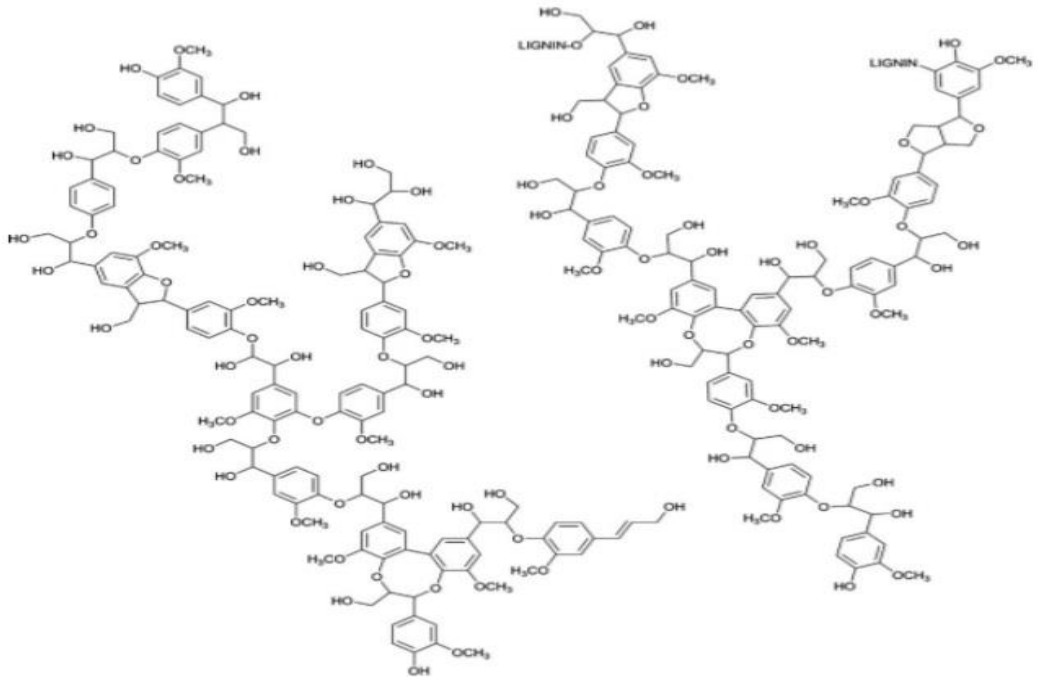
الشكل 3-4: مثال لبنية الهميسيليلوز

3-1-2-3-اللجنين:

اللجنين هو المكون الأكثر وفرة في الكتلة الحيوية النباتية، لديه طبيعة عطرية وغير متبلور وهيكله يختلف وفقا إلى الأنواع النباتية المستمد منها، مونومرات اللجنين المشكلة للبوليمر هي في الأساس وحدات فينيل بروبان التي تختلف فقط في استبدال مجموعات الميثوكسيل على الحلقات العطرية، وهي ثلاثة مونومرات رئيسية (synapyl alcohol, p-hydroxyphenyl alcohol, coniferyl alcohol). يلعب اللجنين دور الأسمنت بين ألياف السيليلوز ويشكل أساس ما يسمى الصفيحة الوسطى [48].



الشكل 3-5: الوحدات البنائية للجنين



الشكل 3-6: مثال لبنية اللجنين

3-3- تاثير خصائص المخلفات الزراعية على الامتزاز:

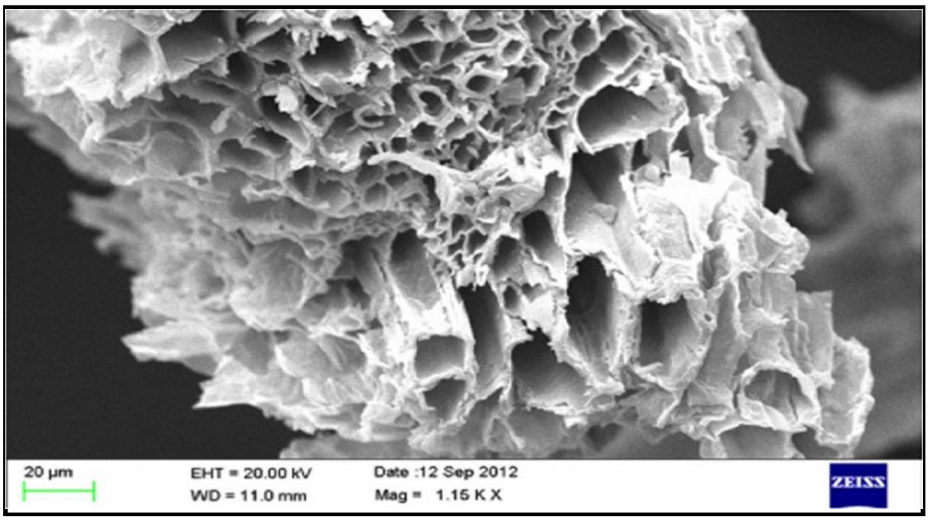
تعتمد كفاءة عملية امتزاز المرحلة السائلة في المواد الصلبة على سلسلة من المعلمات التي تتضمن خصائص الامتزاز(مساحة السطح، هيكل المسام، كيمياء السطح ،حجم الجسيمات، إلخ...) وخصائص الامتزاز (مثل الوزن الجزيئي، التركيب الجزيئي، الحجم الجزيئي، القطبية،إلخ...). العديد من العوامل الفيزيائية والكيميائية مثل درجة الحموضة، درجة الحرارة، وقت التلامس، تركيز المحلول الأولي ووجود أيونات أخرى تؤثر أيضاً أثناء عملية الامتزاز. يمكن أن يعطي التحقيق في هذه المعلمات معلومات قيمة عن آلية الامتزاز التي لها أهمية أساسية في اختيار المواد الخام (الممتزات) وظروف التحضير لاستخدامها من أجل امتزاز فعال لامتزاز معين (معدن ثقيل أو صبغة) [49].

يلعب توصيف الخواص الفيزيائية والكيميائية السطحية للمواد المازة دوراً مهما في الامتزاز من خلال التنبؤ بقدرة الامتزاز للممتزات. المعلمات المميزة الرئيسية المساهمة في المواد المازة هي مساحة السطح المحددة، حجم الجسيمات، توزيع حجم المسام، حجم المسام، نقطة الشحنة الصفرية (الأس الهيدروجيني PZC)، ووجود مجموعات وظيفية سطحية تحدد قدرة وكفاءة المواد المازة. علاوة على ذلك، قد يظُهر تحليل كل

معلمة خاصية تأثير الخاصية المتعلقة بنوع الممتزات (الأصباغ، الفينولات، المعادن، إلخ...). لذلك من الضروري أن يكون فهم متعمق لخصائص المواد المازة لمعرفة مدى تقارب المواد المازة لتحقيق الإزالة المطلوبة. لهذا الغرض، يتم استخدام عدد من التقنيات والأدوات التحليلية لتوصيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية السطحية للماز والتي تحدد أيضا فعالية المادة ومدى ملاءمتها في مجال الامتزاز [49].

3-3-1- الخصائص الشكلية والسطحية:

يستخدم المسح المجهري الإلكتروني (SEM) لفحص النسيج المجهري السطحي للمواد المازة مما يسمح بعمق أكبر للتركيز على العينات الصلبة ثلاثية الأبعاد من خلال إنتاج صور عالية الدقة. الشكل (3-7) يوضح صور SEM (الفراغ الظاهر والمسامالكبيرة) للكتلة الحيوية لقشر الخردل الخام.



الشكل 3-7: صورة المجهر الالكتروني الماسح لقشر الخردل الخام

دراسة طيف حيود الأشعة السينية من أجل الامتزاز الكافي،من المهم بشكل كبير التحقق من الطبيعة البلورية للمواد المازة وتحديد كميتها. يتم استخدام حيود المسحوق بالأشعة السينية (XRD) لقياس المحتوى البلوري للمواد الممتزة، ولتحديد المراحل البلورية الحالية، ولتحديد التباعد بين المستويات الشبكية، ودراسة الترتيب التفضيلي والنمو فوق المحوري للبلورات داخل المادة.

من المهم جداً معرفة حجم الجسيمات وشكلها لأن حجم الجسيمات المازة يؤثر على مساحة السطح للامتزاز. عادة تزداد سعة الامتزاز مع زيادة مساحة السطح المحددة بسبب التوافر لعدد من مواقع الامتزاز، في حين أن حجم المسام وتوزيع المسام الصغيرة

يرتبطان ارتباطاً وثيقاً بتكوين المواد المازة ونوع الكتلة الحيوية الخام. علاوة علىذلك، يؤثر حجم الجسيمات على العديد من خصائص المواد الجسيمية وهو مؤشر قيم على الخصائص الحرجة بما في ذلك تجانس المحتوى،والذوبان،والأهم من ذلك جودة وأداء معدلات الامتزاز. تتمثل إحدى خصائص المواد المازة الرئيسية في مساحة سطحها المحددة لأن مساحة السطح الأكبر يمكن أن توفر حجم مسام أكبر لتفاعل أعلى بين المواد الممتزة والمواد المازة التي تؤثر بشكل كبير على الامتزاز الفعال. عادة ما يتم استخدام معادلة BET (Brunauer-Emmett-Teller) لحساب مساحة السطح المحددة والتي تعُرف بالتالي باسم مساحة سطح BET.

نقطة الصفر شحنة (pzc) هي مفهوم متعلق بظاهرة الامتزاز ولها أهمية أساسية في الكيمياء الفيزيائية. يسمى الرقم الهيدروجيني الذي تكون فيه شحنةالسطح صفراً بالرقم الهيدروجيني pHpzc. تستخدم نقطة الصفر لفهم آلية عملية الامتزاز تحت درجة الحموضة المتغيرة. يفضل امتزاز الكاتيونات عند pH< pHpzc بينما يفضلامتزاز الأنيونات عند pH > pHpzc .

يمكنإجراء تحليل النسبة المئوية للعناصر المكونة للكتلة الحيوية الزراعية (الكربون، الأكسجين، ....) لفهم تأثير الخواص الكيميائية المشاركة في ظاهرة الامتزاز. علاوة على ذلك، تتكون مواد النفايات الزراعية عادة من اللجنين والسليلوز وهيميسليلوز كمكونات كيميائية رئيسية تحتوي على مجموعة متنوعة من المجموعات الوظيفية الموجودة في عملية الربط. هناك أيضاً كميات صغيرة من الماء والرماد والهيدروكربونات الحلقية والمواد العضوية وغير العضوية. يتم تحديد المجموعات الوظيفية السطحية على المواد المازة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR). يتم تسجيل أطياف FTIR في منطقة 4000-400سم$^{-1}$. يتشابه نوع المجموعات الوظيفية في النفايات والمنتجات الثانوية للجنوسليلوز الزراعي ولكن بكميات مختلفة. إن وجود مجموعة متنوعة من المجموعات الوظيفية مثل مجموعات الهيدروكسيل والكربونيل والفينول والكربوكسيل والنيترو والآزو في مواد مازة يجعلها انتقائية وقادرة للغاية على امتزاز الملوثات من المياه الملوثة. لذلك فإن وجود وتركيز المجموعات الوظيفية السطحية والتركيبات الكيميائية التي تم فحصها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء يمكن أن يؤدي

إلى تصنيف إيجابي لأنواع مختلفة من المجموعات الوظيفية الموجودة في المواد التي تلعب أدواراً مهمة في آلية الامتزاز.

الجدول 3-1: التركيب الكيميائي لبعض المواد الحيوية للنفايات الصلبة الزراعية الشائعة [49]

المواد الزراعية	**التركيز الكيميائي**		
	السليلوز	هيميسليلوز	اللجنين
قش الأرز	25–35	20–30	10–15
قش القمح	30–35	26–32	16–21
قش الشعير	30–35	24–29	14–15
تفل قصب السكر	32–44	25–35	19–24
صنوبر	48.1	23.5	28.4
اوراق اشجار	15–25	70–80	5–10
نفايات القطن	80–95	5–20	–
الخزيران	26–43	15–26	21–31
نخيل	30–40	35–50	10–25
كوز الذرة	35–45	35–45	5–15
حجر زيتون	30–35	20–30	20–25
قشرة الجوز و حجر	25–35	25–30	30–40
الاوكالبتوس	52.7	31.9	15.4
لحاء الخشب	25.2	30.3	44.5

3-4- استعمال المخلفات الزراعية في امتزاز الملوثات:

3-4-1- امتزاز الملوثات اللاعضوية:

3-4-1-1- المعادن الثقيلة:

أدى التقدم السريع في التصنيع إلى التصريف المفرط لمياه الصرف الصحي المحتوية على معادن ثقيلة في البيئة، مما أثر بشكل خطير على صحة الإنسان. تم تعريف هذه العناصر المعدنية على أنها عوامل مطفرة ومسببة للسرطان، وقد تكون سامة للحياة المائية. على مدى عقود تم إنشاء العديد من تقنيات معالجة الكادميوم المصنفة على نطاق واسع إلى الترسيب الكيميائي، التعويم، التبادل الأيوني، الامتزاز والترشيح الغشائي لإزالة الكادميوم، هذه الطرق لها عيوب كبيرة بما في ذلك متطلبات الطاقة المرتفعة وإزالة المعادن غير المكتملة وتوليد الحمأة السامة، وتتطلب معالجة معدات باهظة الثمن، في هذا السياق ثبت أن الامتزاز طريقة واعدة مع فوائد مثل تقليل الحمأة الكيميائية، انخفاض تكلفة الترويج وبدون آثار ضارة على البيئة. أظهر عدد متزايد من الدراسات أن النفايات الزراعية يمكن أن تساهم في عملية امتزاز العديد من أيونات المعادن الثقيلة [47].

الجدول 3-2 : قدرة بعض المخلفات الزراعية في إزالة المعادن من المياه [49]

المخلفات الزراعية	المعدن	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
ورقة *Melaleuca diosmifolia*	الكروم Cr^{2+}	62.50
قشر فاكهة العنب	الكادميوم Cd^{2+}	42.09
لحاء الأوكالبتوس	الكادميوم Cd^{2+}	14.53
بقايا القهوة	الرصاص Pb^{2+}	9.7
قشر البيض	الرصاص Pb^{2+}	90.90
أجسام الذرة الرفيعة	النحاس Cu^{2+}	148.93
قشر الرمان	النحاس Cu^{2+}	30.12
أوراق الطماطم	النيكل Ni^{2+}	58.82
لحاء الأوكالبتوس شيثيانا	الزنك Zn^{2+}	128.21

نشارة شجرة جوز الهند	الزنك Zn^{2+}	23.81
أوراق رامباي	الزئبق Hg^{2+}	121.95

3-4-1-2- النيتروجين والفوسفور:

لا يمكن للنفايات الزراعية أن تمتز المعادن الثقيلة فقط، ولكنها تمتز أيضًا مشتقات النيتروجين والفوسفور (NH_4^+, NO_3^-, PO_4^{3-})، يلخص الجدول أسفله امتزاز بعض المخلفات الزراعية لمشتقات النيتروجين والفوسفور.

الجدول 3-3 : قدرة بعض المخلفات الزراعية في إزالة مشتقات النيتروجين والفوسفور [47]

المخلفات الزراعية	المعدن	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
قشر الأرز	NH_4^+	59.56
خشب	NH_4^+	78.06
تفل قصب السكر	NH_4^+	73.4
رماد قشر الأرز المنشط	PO_4^{3-}	0.74

3-4-2- امتزاز الملوثات العضوية:

تم تحضير مواد مازة مختلفة باستخدام المخلفات الزراعية المختلفة وتم استخدامها لامتزاز الأصباغ والهيدروكربونات البترولية والمستحضرات الصيدلانية ومبيدات الآفات والمواد العضوية الأخرى من مياه الصرف الصحي.

3-4-2-1- الأصباغ:

أدى الطلب المتزايد على الأصباغ التجارية في مختلف الصناعات إلى الإنتاج الضخم للأصباغ. يتوفر أنواع كثيرة من الأصباغ التجارية بإنتاج سنوي ضخم، يتم تفريغ معظمها مباشرة في الوسط المائي، يمكن أن يتسبب تلوث المياه في العديد من الآثار الجانبية مثل الطفرات الجينية، تسمم الأجنة والتسبب في الإصابة بالسرطان بالإضافة إلى تلف الكبد والدماغ والجهاز العصبي المركزي والجهاز التناسلي مما يؤدي إلى خلل في وظائف الكلى. الأصباغ في المياه الطبيعية بسبب محتواها من الهيدروكربونات العطرية والمعادن والكلوريدات يمكن أن تؤدي إلى تقليل الشفافية وإلحاق الضرر بالبناء الضوئي وإلحاق الضرر

بالحيوانات ونمو النبات والتأثير على قابلية ذوبان الأكسجين وعملية التنظيف الذاتي. وبسبب قابليته العالية للذوبان في الماء يمكن نقل الأصباغ إلى النهر مما يؤثر على جودة المياه [47].

الجدول 3-4 : قدرة بعض المخلفات الزراعية في إزالة الأصباغ من المياه [50]

المخلفات الزراعية	الصبغة	الكمية الممتزة q_{max} (mg/g)
لحاء شجرة الساج	أزرق الميثيلين	333.3
قشر بذور عباد الشمس	أزرق الميثيلين	45.25
قشرة البندق	أزرق الميثيلين	76.9
صدفة التمر الهندي	أحمر كونغو	10.48
مسحوق أوراق النيم	أحمر كونغو	72
قشر الموز	أحمر كونغو	18.2
تفل قصب السكر	أحمر الميثيل	54.6
قشر الأرز	سفرانين 7.0	178.1
قشر فاكهة جاك	أزرق أساسي 9	285.71
حفنة فاكهة النخيل	أصفر أساسي 21	327
قشر الأرز	نيلي قرمزي	65.9

3-4-2-2- الهيدروكربونات البترولية:

في الوقت الحاضر، واحدة من أكثر مشاكل أحواض المياه خطورة هي تلوث البترول والمنتجات البترولية. غالبًا ما تكون مصادر التلوث عبارة عن انسكاب النفط والمنتجات النفطية بسبب حوادث الناقلات أو الأنابيب تحت الماء، فضلاً عن منصات النفط البحرية ومصافي النفط. لا يزال علاج المشكلات المذكورة أعلاه يمثل تحديًا لتقنيي البيئة. من أجل حل هذه المشكلات، أجرى العديد من الباحثين الكثير من تجارب

الامتزاز. في السنوات الأخيرة، كان هناك اهتمام متزايد باستخدام المخلفات الزراعية لتحضير الممتزات لامتزاز الملوثات الزيتية مثل قشر الأرز، رماد قشر الأرز، تفل قصب السكر، قش الشعير، قشر جوز الهند، قشر الثوم والبصل، نوى التمر. غالبًا ما يستخدم التنشيط الحراري لتحضير المواد المازة بواسطة النفايات الزراعية. استخدم عدد قليل من الباحثين المواد الخام بشكل مباشر أو تعديلاتها لامتزاز الهيدروكربونات البترولية [51].

3-4-2-3- الأدوية:

تعتبر مبيدات الآفات خطرة على الكائنات الحية بسبب قدرتها على السرطنة والطفرات والسمية. معظم المواد منها لا تتحلل بيولوجيًا أو لا يتم التخلص منها تمامًا باستخدام طرق العلاج التقليدية. في السنوات الأخيرة اكتشف العديد من الباحثين امتزاز الأدوية المضادة للالتهابات (إيبوبروفين، كيتوبروفين، نابروكسين، ديكلوفيناك، كيتوبروفين، ديكلوفيناك الصوديوم، نيميسوليد)، المضادات الحيوية (ميترونيدازول، سيبروفلوكساسين، نورفلوكساسين، تيتراسيكزيبين، أمبروكسين (حمض، إمازاليل، كاربامازيبين، رانيتيدين هيدروكلوريد، باراسيتامول، دوولاميد، براميبيكسول) بمواد مازة مختلفة محضرة من مخلفات زراعية معظمها فحوم منشطة [51].

3-4-2-4- الفينولات:

يتسبب وجود الفينولات في رائحة وطعم كريهين لمياه الشرب ويمكن أن يؤثر سلبًا على العمليات الكيميائية الحيوية داخل الكائن الحي. تستخدم مركبات مشتقات الفينول و الفينول على نطاق واسع كسلائف في تصنيع الألوان والبلاستيك ومبيدات الحشرات ومبيدات الأعشاب ومبيدات الآفات ومبيدات الفطريات. يؤدي تفكك هذه المواد الكيميائية شائعة الاستخدام إلى تكوين الفينول ومشتقاته التي تلوث الماء والهواء والتربة. يوضح الجدول الموالي بعض المواد المازة من مخلفات زراعية وقدرتها في إزالة الفينولات من المياه الملوثة.

الجدول 3-5 : قدرة بعض المخلفات الزراعية في إزالة الفينولات من المياه [51]

المخلفات الزراعية	الكمية الممتزة (q_{max} (mg/g
قشر الموز	688.9
أحجار فاكهة النخيل	129.56
قشرة جوز الهند (فحم منشط)	205.8
قشر فول الصويا (فحم منشط)	278
أحجار المشمس (فحم منشط)	152

الخاتمة

الخاتمة :

لاقت طريقة الامتزاز اهتماما كبيرا في السيطرة على تلوث المياه بالملوثات العضوية و اللاعضوية , و ازالتها بسبب كفاءتها التطبيقية وامكانية استعمال مواد مازة طبيعية رخيصة الثمن ذات منشا حيوي متوافرة ومحددة ومتنوعة.

هدفت هذه الدراسة إلى ابراز قدرة المخلفات الزراعية على ازالة الملوثات من المياه, وذلك بتحضير مواد مازة من هذه المخلفات واستعمالها في امتزاز الملوثات العضوية واللاعضوية الموجوة في المياه. ودرست عدد كبير من الكتل الحيوية كمواد مازة حيوية في ازالة المركبات العضوية أو ازالة المعادن. ولوحظ ارتباط الكتل الحيوية المدروسة مع عدد كبير من المعادن الثقيلة، وعرفت بعض من الكتل الحيوية قدرة عالية لامتزاز المعادن. كما اثبتت المخلفات الزراعية كفاءتها في إزالة المركبات اللاعضوية وبكميات متفاوتة مثل ازالة الأصباغ، الأدوية، المبيدات، الهيدروكربونات والفينولات.

يتم التطرق للعوامل المؤثرة على الإمتزاز مثل التركيز الإبتدائي، درجة الحرارة، زمن التلامس، درجة الحموضة، كتلة المادة المازة وسرعة الرج وهذا لأجل الوصول إلى مردود أحسن للإمتزاز. يتم وصف الإمتزاز بشكل جيد من خلال نموذج لانغمير، فراندليش. ويتم وصف النتائج الحركية بشكل أفضل من خلال نموذج الدرجة الأولى والدرجة الثانية. كما تدرس الدراسة الثرموديناميكة لوصف الإمتزاز.

وفي الأخير ما يسعنا سوى أن نقول أن تثمين مخلفات الزراعية واستغلالها في مجال البحث العلمي كونه مورد طبيعي متوفر ونتائجه جيدة في إزالة الملوثات، لذا نوصي بإجراء المزيد من الدراسات حول استخدام هذه المخلفات, كما نوصي استخدامها في صناعات ومجالات اخرى .

المراجع

المراجع :

المراجع العربية :

[1]- حسين علي السعدي، البيئة المائية، الطبعة العربية، عمان، 2009 ، ص 13 – 14.

[2]- صفاء مجيد عبد الصاحب المظفر، التباين المكاني لتلوث التربة في محافظة النجف، رسالة ماجستير غير منشورة، كلية الآداب، جامعة الكوفة، 2007 ، ص 4.

[3]- صفاء مجيد عبد الصاحب المظفر، المصدر نفسه، ص 5.

[4]- راتب السعور، الإنسان والبيئة، دراسة في التربة البيئية، ط 2 ،ع ومكتبه الحامد للنشر والتوزيع، 2007 ، ص 57.

[5] - وزارة الموارد المائية، مديرية الموارد المائية في بابل، شعبة التخطيط والمتابعة، بيانات غير منشوره، ص 201.

[6]- التلوث الحراري للمياه مجلة القافلة .

[8]- أثار تلوث المياه العذبة على صحة الإنسان – الإتحاد العربي للتنمية المستدامة والبيئة www.ausde.org.

[9]- معالجة مياه الفضلات الصناعية ,د أحمد فيصل أصفري .

[10]- تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الصناعي لمشروعات البتروكيميائية ص74.

[11]- تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي لمشروبات البتروكيماوية ص75.

[12]- تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي لمشروبات البتروكيماوية ص115.

[13]- تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي لمشروبات البتروكيماوية ص101.

[14]- https://mawdoo3 طرق معالجة المياه.

[15]- مدخل الى كيمياء المياه (تلوث _معالجة _تحليل) الدكتورنصر الحايك ص 165 .

[17]-وفاء ناصر,محمد سعيد ,الدراسة الحركية والترموديناميكية لامتزاز ايونات من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم رسالة مقدمة لنيل شهادة الماجستير ,كلية العلوم ,جامعة كربلاء 2006.

[21]- سراوي مبروك استخدام الطين المحلي من منطقة تقرت في تنقية مياه الصرف الصحي,أداء التنقية والظروف المثلى ,أطروحة لنيل شهادة دكتوراه ,كلية الرياضيات وعلوم المادة ,قسم الكيمياء ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020 .

[40]- كيمياء السطوح الدكتور حاتم بن محمد الطس ,المحاضرة الثامنة ص 3 وص5 .

[45]- زغود العيد, المساهمة في تثمين ألياف النخيل – التطبيق في ازالة بعض الملوثات من وسط مائي , محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم ,كلية العلوم التطبيقية ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020_2021 .

[46]- بقاص صفاء و خلوط بشيرة, إزالة الأصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي والطين المحسن,تخصص كيمياء عضوية ,مذكرة ماستر,جامعة الوادي 2021 ,ص66,76 .

[48]- زغود العيد, المساهمة في تثمين ألياف النخيل – التطبيق في ازالة بعض الملوثات من وسط مائي , محضرة لنيل شهادة دكتوراه علوم ,كلية العلوم التطبيقية ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2020_2021 ,ص3 ,ص6.

المراجع الأجنبية :

[7]- wikipedia.org .

[16]- Hilin maslmani.

[18]-Hilin Maslmani ; p7 .

[19]-these presentée en vue de l’obtention de grade de ;docteur de l’université de Toulouse ;Spécialité génie des procédés et de l’environnement ;Julien Reungoat ;Etude d’un procedé hybride couplant Adorption sur zéolithes et oxdation par l’ozone .

[20]-Adsorption Characteristics of water and Silica Gel System for Desalination Cycle thesis be Oscar Rodrigo fonseca cevallos in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science king Abdullah university of science and technology thuwal .kingdom of Saudi Arabia .july.2012

[22]-K. K. Sharma, L. K. Sharma, (1986). “A Text Book of Physical Chemistry”, 8th edition, Van educational books, India, 551-553.

[23]-Nordine Narimane ;These De Doctorat;Spécialité Chimie ;OptionCHimie Physique Appliquée ;Université de Sidi Bel Abbés ; 2017_2018.

[24]-A. Scharm, F. Ricca, (1972). ” Adsorption- Desorption Phenomena “, Academic Press, Inc, New York, p:57.

[25]-D. Basmadjian, (1996). “The little Adsorption Book “, London, University, London, pp.366 -372.

[26]- J.Osick, I.L. Cooper, (1982). “Adsorption”. Johnwily and Sons, New York, p: 120.

[27]- G. Z. Kadhim, (2010). "A Study of Adsorption of some Heavy Metal on Selected Iraqi Surfaces", M.Sc. thesis, College of Science for Women-University of Baghdad, Iraq.

[28]- N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composésphénoliques des margines d'olive sur Carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbonactif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou .

[29]- N.BELHIRECHEI. BELEDJALE Contribution à la préparation desmatériaux Adsorbant à partir des sous produits du palmier Dattier Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued(2016), P 5.

[30]-N.BELHIRECHEI. BELEDJALE Contribution à la préparation desmatériaux Adsorbant à partir des sous produits du palmier Dattier Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued(2016) ;P 4.

[31]- BOUDIA Rabia, ETUDE COMPARATIVE DE L'ELIMINATIONDE COLORANTS TEXTILES PAR DEUX ADSORBANTS : NATUREL ET ACTIVE, THESEDE DOCTORA 2021)) UNIVERSITE DJILLALI LIABES FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES .

[32]- R. HACHANI Valorisation des déchetsligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des Colorants de l'eau, THESE de doctorat (2019) UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA .

[33]- H. BELHOUL S. BOUZERIA, DEGRADATIOND'UN POLUANT : ORGANIQUE PHOTOCATALYSE PAR DES COMPOSES DE METAAUX ; Fe et Co,du Diplôme de Master en chimie(2020)Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj BouArréridj .

[34]-AKSAS HAMOUCHE, ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'UTILISATION DES ADSORBANTS NATURELS, Résumé de Thèse de Doctorat (2013) UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES .

[35]- T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellaridis, & T. G. Danis, (2000). "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly and Soil in Batch and Column Techniques", Global Nest., The Int. j., 2 ,3, 237-241.

[36]- New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment M. Khalfaoui, S. Knani, M.A. Hachicha, and A. Ben Lamine, Laboratoire de Physique Quantique, Département de Physique, Faculté des Sciences de Monastir 5019, Tunisia Received 6 July 2002; accepted 28 January 2003 ,P 351.

[37]- C. Tien, Adsorption Calculation and Modeling, in: Series in Chemical Engineering, Butterworth–Heinemann, London, 1994.

[38]- Arabian Journal of Chemistry , Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon.

[39]-Adsorption Science and Technology ,Assessment of reaction between thorium and polyelectrolyte nano-thin film using Box–Behnken design.

[41]- M.I. Tempkin, V. Pyzher, (1940). “Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst”, Actaphys .Chem. USSR 12,327-356.

[42]- Y. Kim,C. Kim,I. Choi, S. Rengraj ,J. Yi ., (2004). “Arsenic Removal using Mesoporous Alumina Prepared Via a Templating Method”, Environ.Sci. Technol.38, 924-931.

[43]- Saoudi S, Hamouma O. Adsorption d’un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié. Diplôme de Magister. Chimie Analyse. Universitéde Bejaia 2013.

[44]- S. Hoy, G. Mckay, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, Adverting Science and Technology, 1998, 16, PP 943-955.

[47]- Dai, Yingjie, et al. "Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review." Chemosphere 211 (2018): 235-253.

[49]- Afroze, Sharmeen, and Tushar Kanti Sen. "A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents." Water, Air, & Soil Pollution 229.7 (2018): 1-50.

[50]-Zhao, Chuanqi, et al. "Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes." Journal of Environmental Chemical Engineering 1.3 (2013): 349-354.

[51]- Dubey, Shikha, Deepak Gusain, and Yogesh C. Sharma. "Kinetic and isotherm parameter determination for the removal of chromium from aqueous solutions by nanoalumina, a nanoadsorbent." Journal of Molecular Liquids 219 (2016): 1-8.