ملخـــــــــــص الرســـــــالة

يشكل التلوث البيئي أهم التحديات المعاصرة وذلك يعود إلي زيادة التقدم وانسياب كميات هائلة من السوائل الملوثة من المصادر الصناعية والصرف الصناعي وكذا الصرف الصحي بالإضافة إلي اطراد الوعي البيئي الشعبي والانعكاس السلبي للملوثات المختلفة على الكائنات الحية والبيئية البحرية والأرض والهواء. ولهذا أصبح معالجة التلوث والتحكم في كمية الملوثات من أهم موضوعات الساعة وخاصة لتنامي المخلفات الصلبة من المصادر الزراعية والصناعية وغيرها. وتقدر حاليا المخلفات الحقلية والتصنيع الزراعي بما يقرب من خمس وعشرون مليون طن سنويا. وتعتبر هذه الكمية فوق أي استغلال محلى ولذلك فإنها تشكل عبئا بيئيا خطيرا فيما يخص عمليتي التخزين والتخلص منها.

ومن الثابت عالميا أن الكربون المنشط "وهو مادة عالية القدرة الامتزازية " كما له مكانة متميزة بحكم فوائده المتعددة في عمليات التنقية والمعالجة (مياه الشرب، مياه الصرف، المنتجات الغذائية، المحلول السكري، السجائر، الاستخدامات الطبية والعسكرية، معالجة غازات الاحتراق، هواء المصانع وغيرها). كما يمكن الحصول عليه من مواد ذات محتوى كربوني عالي ، منها ما هو مستخرج من مواد طبيعية (الفحم بكل درجاته) والمواد الزراعية (الخشب- قشرة جوز الهند – المخلفات الحقلية والزراعية والصناعية). ويتم التحضير من خلال طريقتين:- طريقة التنشيط الحراري (باستخدام غازات مؤكسدة مثل بخار الماء وثاني أكسيد الكربون) عند درجات حرارة مرتفعة تفوق 850 حتى 1100 ° م ، طريقة التنشيط الكيميائي باستخدام مواد حمضية (كلوريد خارصين- حمض الكبريتيك – حمض الفوسفوريك). أو باستخدام مواد قلوية (هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) ويلى ذلك معالجة الخليط عند درجات حرارة متوسطة نسبيا (400-700 ° م). وقد تم تطوير طرق عديدة في العقدين الأخيرين :- منها التحلل الحراري المباشر (600- 800 ° م) وذلك في وجود تيار من بخار الماء ، ويتم ذلك في خطوة واحدة. وتمتاز هذه الطريقة بأنها تتم في خطوة واحدة لذلك فهي تقتصد في استهلاك الطاقة وتختصر زمن التحضير وترفع من مستوى الناتج الكربوني ويمكن استرجاع معظم الكيماويات المستخدمة في المعالجة.

تهدف الرسالة المقدمة إلي استغلال بعض المخلفات الحقلية الزراعية والصناعية ذات الاهتمام القومي في إنتاج الكربون المنشط الصالح لمعالجة ملوثات المياه. وقد تم اختيار (حطب القطن، نوى البلح) وذلك لاسباب غاية في الأهمية : كلاهما ذو صلابة عالية ومن مصادر متجددة وينتج بكميات وفيرة بالإضافة إلي كونهما ذات قيمة اقتصادية زهيدة جدا.

اهتمت الدراسة بتحضير عدد وفير من مواد الامتزاز المختلفة وتوصيفها وتقييمها في عمليات قياسية لإزالة مواد مختلفة (أصباغ أو مواد فينولية) بالإضافة إلي اختبارها في عمليات إزالة مدروسة لبعض أيونات الفلزات التي تعتبر خطرة من المنظور البيئي – وكذلك في معالجة بعض العينات المختارة : مثل معالجة المياه الجوفية في مناطق محددة لبعض محافظات مصر مثل "الشرقية، القليوبية، الدقهلية، البحيرة، الجيزة ". ولذلك تم تحضير الكربون المنشط من حطب القطن ونوى البلح : حيث أجرى التحضير لعدة أصناف من الكربون المنشط – إما بالتنشيط المباشر ببخار الماء عند (600- 800 °م). أو كربون منشط ببخار الماء المحمل على غاز النيتروجين عند (600 - 800 °م). أو كربون منشط ببخار الماء لعينات معالجة كيميائيا (10% خلات الكالسيوم ، 10% كلوريد الحد يديك) عند 700 °م. أو كربون منشط ببخار الماء المحمل على تيار من الهواء عند 700 °م.

تم توصيف النواتج المختلفة لتقييم خواصها الطبيعية – الكيميائية مثل (حصيلة الناتج – الكثافة النوعية – الأس الهيدروجيني – الحمضية والقاعدية السطحية – طيف الامتصاص

بالأشعة تحت الحمراء – التحلل الحراري لبعض العينات – الشكل البلوري لبعض العينات باستخدام أشعة أكس). كما تم تقييم الكفاءة الامتزازية بتقدير نسبة الإزالة (لليود والفينول والبارانيتروفينول وصبغة المثلين الأزرق وصبغة الأحمر الكونجولى) من المحاليل المائية تحت ظروف نمطية ثابتة.

أوضحت الدراسة أن الكثافة النوعية والظاهرية لعينات الكربون المعالجة ببخار الماء قد تكون أقل قليلا إذا ما قورنت بمثيلاتها في حالة المواد الخام نفسها. كما بينت النتائج أن متوسط الكثافة الظاهرية لعينات الكربون المنتجة من حطب القطن (0.2927 جم/سم^3) والتي تقل بمعدل 24% عن قيمتها في حالة حطب القطن نفسه، وأن متوسط الكثافة النوعية لهذه العينات (0.5284 جم/سم^3) والتي تزيد بمعدل 26% عن قيمتها في حالة المادة الخام " حطب القطن". كما أظهرت الدراسة أن متوسط الكثافة الظاهرية لعينات الكربون المنتجة من نوى البلح (0.574 جم/سم^3) والتي تزيد بمعدل الضعف عن قيمتها في حالة عينات الكربون المحضرة من حطب القطن ولكنها في ذات الوقت تقل بمعدل 21% عن قيمتها في حالة المادة الخام "نوى البلح" ، كما أظهرت النتائج أن متوسط قيمة الكثافة النوعية لعينات الكربون ذاتها (0.755 جم/سم^3) والتي تزيد بمعدل 150% عنها في حالة عينات الكربون المحضرة من حطب القطن.

أظهرت الدراسة أيضا أن حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة من حطب القطن والمعالجة ببخار الماء تقل مع زيادة حرارة التنشيط فهي تتراوح ما بين (29.4 – 25.0%) عند 600 ْم ، (22.3– 8.2 %) عند 700 ْم ، (9.1- 8.3%) عند 800 ْم على التوالي، كما بينت النتائج أيضا أن حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة والمعالجة ببخار الماء في وجود تيار من النيتروجين تأثرت تأثرا طفيفا، بينما اختلفت حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة بالتنشيط الكيميائي"الكالسيوم أو الحديد" فالكالسيوم يزيد عملية التنشيط وبالتالي يقلل حصيلة المنتج بينما الحديد يعرقل عملية التنشيط وبالتالي يزيد من حصيلة المنتج ، كما أظهرت النتائج أيضا أن حصيلة المنتج تقل في وجود تيار من الهواء أثناء عملية التنشيط. كما أظهرت الدراسة أن حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة من نوى البلح والمعالجة ببخار الماء تقل مع زيادة حرارة وزمن التنشيط (0.5 ،1 ،2 ساعة) تتراوح ما بين (32 ، 28 ، 26 %)عند 600 ْم ، (26 ، 25 ، 21 %) عند 700 ْم ، (21 ، 16 ، 10 %) عند 800 ْم على التوالي، كما بينت النتائج أيضا أن حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة والمعالجة ببخار الماء في وجود تيار من النيتروجين أو الهواء تأثرت تأثرا طفيفا، بينما اختلفت حصيلة المنتج لعينات الكربون المحضرة بالتنشيط الكيميائي فالكالسيوم يقلل حصيلة المنتج بينما الحديد يزيد من حصيلة المنتج. كما أظهرت النتائج أن قيمة الرماد قليلة إلى متوسطة على وجه العموم وتتراوح بين (3.1- 8.8 %) تحت جميع الظروف ، إلا في حالة التنشيط ببخار الماء عند درجة 800 ْم فهي تتراوح بين (10.3-13.5 %) في (1، 2 ساعة) على التوالي. وكذلك بينت الدراسة أن عينات الكربون المحضرة من حطب القطن لا تحتمل درجة حرارة 800 ْم لمدة ساعتان حتى تحترق تماما بينما حصيلة المنتج لنوى البلح تحت نفس الظروف حوالي 10% وذلك يعود بالطبع إلى طبيعة حطب القطن الهشة ، وكذلك نسبة الرماد تكون في البداية 5.0% وتصل إلي 18.5% مع التنشيط ببخار الماء فقط وأن هذا يعكس طبيعة كلا المادتين المستخدمتين في عملية التحضير.

كذلك تميزت العينات الكربونية المحضرة بحمضية أو قلوية سطحية نتيجة لوسيلة المعالجة التنشيطية. كما تميزت غالبية عينات الكربون المحضرة من نوى البلح وحطب القطن والمعالجة ببخار الماء بقلوية سطحية عالية حيث تتراوح قيمة الأس الهيدروجيني بين (8– 9.7)، (9.1–

10.05) على التوالي كما أن قيمة قاعدية السطح 3 مل مول/جم. تبين أيضا أنه من الصعب التحديد أو التفريق بين المجموعات الحمضية أو القاعدية الموجودة على السطح.

ظهرت كفاءة المنتجات الكربونية المحضرة من نوى البلح في إزالة جيدة للملوثات المائية ، حيث تراوحت قيم الامتزاز بين (110- 380 مجم/جم لليود) ، (18- 66 مجم/جم للفينول) ، (6 - 94 مجم/جم للبارانيتروفينول) ، (76- 275 مجم/جم لصبغة المثلين الأزرق) ، (35- 14 مجم/جم لصبغة الأحمر الكونجولى) على التوالي وان كانت أقل نسبيا من كفاءة الأنواع التجارية المتداولة بسبب الجزء غير العضوي والذي لا يساهم بامتزاز ذو قيمة فعالة. كما ظهرت أيضا كفاءة المنتجات الكربونية المحضرة من حطب القطن في إزالة جيدة للملوثات المائية ، حيث تراوحت قيم الامتزاز بين (219- 310 مجم/جم لليود) ، (11- 39 مجم/جم للفينول) ، (44 - 220 مجم/جم للبارانيتروفينول) ، (70-248 مجم/جم لصبغة المثلين الأزرق) ،(119-248 مجم/جم لصبغة الأحمر الكونجولى) على التوالي، ويمكن تفسير هذه العملية في ضوء عملية الانتفاخ التي تحدث للكربون. وعموما يمكن القول بان أفضل عينات الكربون هنا هي تلك المحضرة بمعالجة حرارية عالية 800 °م لمدة ساعتين في غياب النيتروجين وفى وجود تيار من الهواء، وأن كل هذه العوامل مجتمعة أظهرت تطورا ملموسا في المسامات الموجودة لتصبح أكثر مناسبة لامتزاز الملوثات المائية.

كما أجرى توصيف للمسامية لكل العينات وذلك بمعونة الطريقة القياسية بامتزاز غاز النيتروجين عند درجة غليانه وتحليل نتائج الامتزاز لتقييم المساحة النوعية للسطح والحجم الكلى للمسام بالإضافة إلي توزيع هذين المعاملين بداخل المسام المختلفة في كل عينة (المسامية المكروئية- والمتوسطة والمتسعة). ومنها تبين أن الفحومات المنشطة والمحضرة من حطب القطن بالمعالجة المباشرة ببخار الماء عند 600 °م تتنامى فيها المساحة النوعية للسطح وكذا الحجم الكلى للمسام و تعطى نواتج تتراوح بين (105- 184 م^2/جم)، (0.048 - 0.099 مل/جم) على التوالي. كذلك تبين أن الفحومات نفسها عند 700، 800 °م تتشابه في المساحة النوعية للسطح وكذا الحجم الكلى للمسام ولا تتأثر بزمن التنشيط. كما أظهرت النتائج أن متوسط المساحة النوعية للسطح والحجم الكلى للمسام تتراوح بين (208 - 282 م^2/جم) ، (0.104 - 0.116 مل/جم) على التوالي. وكذلك أيضا اتضح عدم فاعلية وجود كلا من تيار النيتروجين ، التنشيط الكيميائي على المساحة النوعية للسطح والحجم الكلى للمسام إلا أن وجود تيار من الهواء يزيدهما بمعدل 80% لتصبح 338 م^2/جم ، 0.169 مل/جم على التوالي. أظهرت النتائج أن الفحومات المنشطة والمحضرة من نوى البلح بالمعالجة المباشرة ببخار الماء عند 600 °م تتنامى فيها المساحة النوعية للسطح وكذلك الحجم الكلى للمسام تدريجيا وتتراوح بين (24 - 218 م^2/جم)، (0.021 - 0.097 مل/جم) على التوالي. كما تبين أن رفع حرارة التنشيط إلى 700 °م تزيد المساحة النوعية للسطح لتصبح 400 م^2/جم مع زيادة بسيطة في الحجم الكلى للمسام 0.18 مل/جم. أيضا فان قيمة المساحة النوعية للسطح وكذلك الحجم الكلى للمسام لهذه الفحومات عند 800 °م ازدادت بصورة واضحة لتصبح (576- 925 م^2/جم) ، (0.262 –0.551 مل/جم). كما بينت النتائج عدم تأثر المساحة النوعية للسطح وكذلك الحجم الكلى للمسام لهذه الفحومات عند 700 °م في وجود النيتروجين إلا أن هذه القيم تتأثر بوضوح مع زيادة حرارة التنشيط إلى 800 °م في وجود النيتروجين أو غيابه على التوالي لتصبح (362 ، 576 ، 512 ، 702 ، 870 ، 925 م^2 / جم) ، (0.187 ، 0.262 ، 0.245 ، 0.330 ، 0.502 ، 0.551 مل/جم). أظهرت النتائج أيضا أن المساحة النوعية للسطح للنواتج الكربونية المحضرة بالتنشيط الكيميائي" الكالسيوم ، الحديد " تقل من 393 م^2/جم لتصل إلى (290 ، 217 م^2/جم) على التوالي علما بأن الكالسيوم يزيد المسام كما يزيد من سعتها بينما

الحديد يقلل المسام الكلية دون التأثير في حجم المسام الضيقة. كما أن وجود تيار من الهواء يزيد المساحة النوعية للسطح لهذه الفحومات بمعدل 20% وكذلك الحجم الكلى للمسام بمعدل 10%.

تم تقييم عينات كربونية مختارة من نوى البلح وحطب القطن في عمليات إزالة أيونات الفلزات المعتبرة خطرة بيئيا مثل (الرصاص، الكادميوم ، الحديد الثلاثي، المنجنيز، الاسترانشيوم) من المحاليل المائية. حيث تم دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل (الأس الهيدروجيني، حرارة المحلول، التركيز، وزن الكربون، زمن الرج، وجود أيونات أخرى بالمحلول) على عملية الامتزاز. كما تبين أن إزالة أيونات الفلزات (الرصاص، الكادميوم ، الحديد الثلاثي، الاسترانشيوم) من المحاليل المائية باستخدام عينات كربونية مختارة من نوى البلح تفوق (80 ،90 ،40 ،77 %) في زمن (150، 120، 220، 90 دقيقة) على التوالي. كما أن إزالة أيونات الفلزات (الرصاص، الكادميوم ، الحديد الثلاثي، المنجنيز) من المحاليل المائية باستخدام عينات كربونية مختارة من حطب القطن تفوق (80 ،90 ،40 ،89 %) في زمن (150، 90 دقيقة) على التوالي. تبين أيضا أن عملية الامتزاز تتأثر بوضوح بتواجد أيونات (النترات، الكربونات، الكبريتات، الكالسيوم، والصوديوم) وكذلك حمض الاكساليك، EDTA في المحلول والتي تؤدى بدورها إلي انخفاض ملحوظ في عملية الامتزاز. كما تم رصد بعض العينات الكربونية بالتحديد لإزالة ملوثات المياه الجوفية في مناطق محددة لبعض محافظات مصر مثل (الشرقية، القليوبية، الدقهلية، البحيرة، الجيزة) ، ومنها تبين مدى كفاءة هذه العينات في إزالة ملوثات المياه الجوفية.

ختاما يمكن أن نشير إلي أن بعض المخلفات الحقلية والتصنيع الزراعي (حطب القطن، نوى البلح) ذات القيمة الاقتصادية الزهيدة يمكن تحويلها إلي عدد من مواد الامتزاز مختلفة الصفات الطبيعية والنسيجية والامتزازية والتي تصلح لعمليات معالجة المياه من الملوثات العضوية أو المعدنية ، وكذلك في معالجة المياه الجوفية. كما تأكد أن نسبة الرماد المقترن بالتركيب النباتي لا تقلل ولا تمنع من مشاركته في بعض عمليات الامتزاز وزيادة الصلابة للمواد الناتجة وان أثرت إلي حد ما في القيم الشكلية للمساحة النوعية وحجم المسامية الداخلية للكربون الناتج.