تطبيقات الموجات فوق الصوتية في معالجة المياه

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم/قسم الكيمياء كجزء من متطلبات قبل شهادة

البكالوريوس في علوم الكيمياء للعام الدراسي ٢٠١٥-٢٠١٦

اعداد الطالبتين

لقاء حمزة محمد ازهار عبد الاخوة سلمان

بأشراف الدكتورة

سجى صالح الطويل

٢٠١٦م ١٤٣٧ه

بسم الله الرحمن الرحيم

ن والقلم وما يسطرون (١) ما انت بنعمة ربك بمجنون (٢) وان لك لأجرا غير ممنوع (٣) وانك لعلى خلق عظيم (٤)

صدق الله العظيم

سورة القلم (١ الى ٤)

الاهداء

الى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب
الى من كلت انامله ليقدم لنا لحظة سعادة
الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم
والدي العزيز الى القلب الكبير

الى من أرضعتني الحب والحنان
الى رمز الحب وبلسم الشفاء

الى القلب الناصح بالبياض والتي الحبيبة

الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة الى رياحين حياتي اخوتي

الى الاجساد التي سكنت تحت تراب الوطن الحبيب المعفرة بدماء الشهادة

الان تفتح الاشرعة وترفع المرساة لتنطلق السفينة في عرض بحر واسع

مظلم هي بحر الحياة وفي هذه الظلمة لا يضيئ الا قنديل الذكريات

الاخوة البعيدة الى الذين احببتهم واحبوني اصدقائي

الى الذين بذلوا كل جهد وعطاء لكي اصل الى هذه اللحظة

أساتذتي الكرام ولاسيما الدكتورة سجى صالح الطويل

لايسعنا بعد الانتهاء من اعداد هذه البحث الا ان اتقدم

بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى استاذتي الفاضلة

الدكتورة

سجى صالح الطويل

التي تفضلت بالاشراف على هذه البحث حيث قدمت لي

كل النصح والاشراف طيلة فترة الاعداد فلها مني كل

الشكر والتقدير.....

مقدمة عامة : General Introduction

الماء ضروري جدا للحياة فهو يغطي 71 % من سطح الأرض ويكون 65 % من أجسامنا و كل شخص يحتاج إلى الماء النظيف الصالح للشرب و الاستعمالات الأخرى و إذا ما أصبح الماء ملوثا سيفقد قيمته الصناعية والجمالية ويمكن أن يصبح تهديدا لصحتنا . يظهر تلوث المياه لوجود أنواع مختلفة من الملوثات وهي الملوثات العضوية و الملوثات غير العضوية و الرواسب والعوالق الصلبة و النشاطات الإشعاعية و التلوث الحراري نتيجة الحرارة المتولدة بفعل العمليات الصناعية المختلفة وذلك باعتماد المياه بوصفها مصدرا للتبريد مثال ذلك محطات توليد الطاقة الكهربائية والوحدات الصناعية التي تحتوي على مراجل بخارية. ويعد التلوث بالأصباغ الناتجة من الصناعات المختلفة مصدرا رئيسا للملوثات البيئية ومنها مياه النسيج التي تسببها الأصباغ و الصبغات حيث تتميز بشدة ألوانها وارتفاع المحتوى العضوي ، و يتوفر حوالي 10.000 آلاف من الأصباغ والصبغات التجارية المختلفة و ينتج أكثر من $7x10^5$ طن على الصعيد العالمي وما يقدر بحوالي 15 – 10 % من هذه الأصباغ يطلق في فروع الأنهار خلال عمليات الصباغة. الأصباغ الصناعية والطبيعية استخدمت بكثافة في العديد من الصناعات ومنها الغذائية ومستحضرات التجميل والمستحضرات الصيدلانية. تتميز مياه الصرف الصحي الناتجة من صناعة الغزل والنسيج ببقاء الأصباغ فيها والتي تؤثر على شفافية المياه. و العديد منها تشكل خطرا بسبب تفككها الذي يعطي مركبات وسطية مثل: بارا ثنائي أمين بنزين و الأمين الرباعي المسرطنة السامة. ومياه الصرف الصحي الناتجة من صناعة الأصباغ عادة ما تكون ألوانها شديدة مثل الأحمر و الأزرق والأخضر، و البني و الأسود ويكون المتطلب الكيميائي (COD) و البيولوجي للاوكسجين (BOD) عاليا فيها والدالة الحامضية كذلك تكون متفاوتة مابين 12–2 بالإضافة إلى وجود الكلور و الكبريت والفينول والمعادن المختلفة مثل: النحاس و الكادميوم والكروم و الرصاص والمنغنيز والزئبق والنيكل والزنك ...الخ. وتسبب الأصباغ مشاكل في المياه بسبب

عمق ألوانها. ويعد اللون ملوثا مرئيا ووجوده حتى لو بكميات قليلة يكون مظهرا غير مرغوب فيه وأصباغ مياه النسيج بصورة عامة تظهر مقاومة كبيرة للتحلل البيولوجي وهكذا تؤثر على الحياة المائية. عندما يكون المتطلب الكيميائي للاوكسجين و المتطلب البيولوجي للأوكسجين عالي تصبح المياه سامة وتشكل خطرا للكائنات الحية. ونظرا لسمية الأصباغ ومقاومتها للتحلل البيولوجي لابد من وجود طرق لإزالتها . وتعتمد فعالية تقنيات إزالة اللون من مياه النفايات النسيجية على العديد من العوامل و التي تتضمن نوع الأصباغ الموجودة و تركيز المواد الأخرى و ظروف العملية ودرجة الحرارة و الدالة الحامضية. وتقسم طرائق إزالة الملوثات إلى ثلاثة أصناف بالاعتماد على الكفاءة والكلفة الاقتصادية:بيولوجية وكيميائية وفيزيائية . أن كل من هذه التقنيات تمتلك مزايا فضلا عن وجود نقاط ضعف فيها كما مبين في الجدول (1-1). وبعيدا عن الطرائق التقليدية اختيرت طرائق الأكسدة المتقدمة Advanced Oxidation Processes (AOP's) التي تعتمد على توليد كواشف فعالة جدا مثل: جذور الهيدروكسيل ($OH^{\cdot}$) التي تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة وبسرع عالية وتتضمن (AOP's) أشعة UV مع H_2O_2 ، O_3 ، كاشف فينتون أو أشباه الموصلات. الموجات فوق الصوتية (US) والموجات فوق الصوتية متحدة مع الموكسدات الأخرى مثل الأوزون (US/O_3) الذي استعمل كعامل مؤكسد حيث يقوم بتحطيم السلاسل المتعاقبة للمجاميع المانحة للون الموجودة في جزيئات الصبغات. والموجات فوق الصوتية مع الأشعة فوق البنفسجية (US/UV)[1].

2-1 : طرائق الأكسدة المتقدمة Advanced Oxidation Processes

خلال السنوات القليلة الماضية أستخدمت طرائق جديدة لتنقية المياه ومياه الصرف الصحي لقيت المزيد من الاهتمام ، سميت عمليات الأكسدة المتقدمة Advanced Oxidation Processes (AOP's) . هذه الطرائق أثبتت فاعليتها في معالجة معظم المركبات العضوية المقاومة للحرارة الموجودة في الماء، وتتضمن طرائق الأكسدة المتقدمة توليد جذور الهيدروكسيل في المحلول وهي المسوؤلة عن أكسدة و تمعدن المركبات العضوية إلى ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2 و ماء H_2O. وتعد جذور الهيدروكسيل مؤكسدات قوية وغير انتقائية. حيث تمتلك جهد أكسدة اعلى من 2 و يتم إنتاجها عن طريق عامل مؤكسد مثل بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 او الأوزون O_3 او الأشعة فوق البنفسجية UV او أشعة الموجات فوق الصوتية US و المواد االمحفزة المتجانسة وغير المتجانسة. و الجدول 1-2 يبين جهود الأكسدة لبعض العناصر.

تعرف الميكانيكية لطرائق الأكسدة المتقدمة بخطوتين الأولى توليد جذور الهيدروكسيل والثانية تفاعلها مع الجزيئات. وتصنف عمليات الأكسدة المتقدمة إلى مجموعتين : 1- طرائق الأكسدة المتقدمة الضوئية و 2- طرائق الأكسدة المتقدمة غير الضوئية. و الجدول 1-3 يبين هذه الطرائق(٢).

1-2-1 : عمليات الأكسدة الكيميائية الغير ضوئية

Non Photochemical Oxidation Processes

هنالك ألعديد من الطرائق لتوليد جذور الهيدروكسيل دون استخدام الطاقة الضوئية و نعرض منها الازونة و الازونة مع بيرو كسيد الهيدروجين و عمليات فنتون ويتم تطبيقها حاليا في معالجة النفايات السائلة وكما موضح في جدول 1-4.

1-2-2 : عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية

Photochemical Oxidation Processes

العديد من المركبات العضوية تمتص طاقة UV في مدى nm 300-200 وتتفكك ضوئيا مباشرة أو تصبح مثارة و أكثر فعالية مع المؤكسدات الكيميائية . طرائق الأكسدة الكيميائية الضوئية تكون على نوعين:

1- عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة.

2- عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية غير المتجانسة.

أولا: عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة

Homogeneous Photochemical Oxidation Processes

أهم مزايا و عيوب طرائق الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة موضحة في الجدول 1-5

.

الجدول 1-1 : أنواع و مزايا و عيوب الطرائق الفيزيائية و البيولوجية و الكيميائية

الطريقة Method	أنواعها Types	ميزاتها Advantage	عيوبها Disadvantage
الطرائق الفيزيائية Physical methods	وتشمل : 1-الامتزاز و 2-الترشيح بأنواعه مثل الترشيح الفوقي والترشيح بطريقة النانو و التنافذ العكسي وغيرها	1-يعتبر الامتزاز وسيلة فعالة لخفض تركيز الصبغات الذائبة وإزالة ألوانها وتستخدم مواد مازة جيدة بسبب استقرارها الميكانيكي والكيميائي وتوفيرها سطح جيد لامتزاز الملوثات التي تمتاز بمقاومتها العالية للتحطم البيولوجي وتكون رخيصة وجيدة من الناحية الاقتصادية . 2- أما بالنسبة للطرق الأخرى فتكون جيدة في معالجة المياه بحيث تصل إلى نسبة كفاءة عالية عند اتحادها مع التقنيات الكيميائية	1-تحتاج إلى كميات كبيرة من المواد ألمازة .2- تكون عمليتي الترشيح الفوقي وبطريقة النانو غير كفوءة للصبغات ذات الوزن الجزيئي الواطئ . 3-تعاني الطرائق الفيزيائية من مشاكل عدة مثل إنتاج المزيد من الرواسب وأنها لاتكون فعالة ألا عندما يكون حجم النفايات السائلة صغير والتخلص من الممتزات الصلبة نفسها مشكلة كبيرة
الطرائق البيولوجية Biological Methods	وتشمل : عمليات هوائية و لاهوائية	تتميز هذه الطرائق بأنها رخيصة مقارنة بالطرائق الكيميائية وبسيطة التطبيق وتستخدم حاليا في إزالة اللون والمواد العضوية الموجودة في مياه الفضلات النسيجية	غير ملائمة للإزالة الكلية للملوثات من المواد الصبغية والبوليمرات لصعوبة تحلل هذه المواد ، فضلا عن حاجتها لوجود نظام الجريان المستمر وتتطلب مساحة أرضية واسعة وهي محددة بحساسيتها النهارية (الحرارة، ضوء الشمس) فضلا عن سمية بعض المواد الكيميائية وهي ذات مرونة قليلة في عمليتي تصميم وتشغيل

			الأنظمة المستعملة
الطرائق الكيميائية Chemical Methods	استخدام المؤكسدات مثل بيرو كسيد الهيدروجين H_2O_2 و الأوزون O_3 و الكلورين Cl_2	تستخدم بشكل تقليدي في إزالة الشوائب مثل اللون والطعم والرائحة ويعتبر أكثرها شيوعا هو H_2O_2 وذلك لتميزه بالثبات و حذف الأصباغ من النفايات السائلة عن طريق كسر الحلقة الموجودة في جزيئات الأصباغ	تكون غالية الثمن بالإضافة الى احتمال ظهور مشاكل ثانوية تنشا نتيجة استعمال المواد الكيميائية و غالبا ما تؤدي إلى تكوين منتجات سامة و تستهلك طاقة ومواد أكثر مقارنة بالطرائق البيولوجية

الجدول 1-2 : جهود الأكسدة القياسية لبعض كواشف الأكسدة

الكاشف	E^0 ,V
Fluorine	3.03
Hydroxyl radical	2.80
Atomic oxygen	2.42
Ozone	2.07
Hydrogen Peroxide	1.78
Per hydroxyl radical	1.70
Permanganate	1.68
Chlorine dioxide	1.57
Hypochlorous acid	1.49
Chlorine	1.36
Bromine	1.09
Iodine	0.54

الجدول 1-3 : طرائق الأكسدة المتقدمة الضوئية و غير الضوئية

طرائق الأكسدة المتقدمة الضوئية	طرائق الأكسدة المتقدمة غير الضوئية

O_3 / OH^-	H_2O_2 / UV
O_3 /H_2O_2	O_3 / UV
O_3 / US	O_3 / H_2O_2 /UV
Microwave (MW)	UV / TiO_2
Fe^{2+} / H_2O_2 (Fenton system)	H_2O_2 / TiO_2 / UV
Electro Fenton	O_2 /TiO_2 /UV
Electro beam irradiation	UV / US
Ultrasound (US)	O_3/UV/US
H_2O_2 / US	O_3/TiO_2/UV
O_3 / CAT	

الجدول 1-4 : مزايا و عيوب عمليات الأكسدة الكيميائية غير الضوئية

الطريقة Method	مميزاتها Advantage	عيوبها Disadvantage	المعادلات الكيميائية التي تنتج جذر الهيدروكسيل Chemical Oxidation
الازونة Ozonation	يتميز الأوزون بسرعة إزالة اللون بحيث لاينتج أي منتجات سامة أو رواسب طينية	أن عيب الأوزون الرئيسي هو نصف عمره والذي يبلغ 20 دقيقة وتعتمد حركية التفاعل على خصائص المياه كوجود الأملاح ودرجة الحموضة وكذلك درجة الحرارة التي تؤثر على استقرار الأوزون	$3O_3 + HO^- \rightarrow 2HO^{\cdot} + 4O_2$

الأوزون / بيروكسيد الهيدروجين O_3 / H_2O_2	يستعمل مزيج من بيروكسيد الهيدروجين والأوزون لإزالة الملوثات التي يصعب أكسدتها والتي تستهلك كميات كبيرة من العامل المؤكسد وبسبب التكلفة العالية لتوليد الأوزون فان هذا المزيج جعل من هذه العملية مجدية اقتصاديا	تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع الأوزون يكون بطيئا جدا في الأوساط الحامضية القوية ولكن عندما تكون الدالة الحامضية اكبر من 5 فان سرعة تفكك الأوزون تكون عالية بإضافة بيروكسيد الهيدروجين ونتيجة لذلك تزداد سرعة تفكك الأوزون مع زيادة الدالة الحامضية للمحلول	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO^{\cdot}_2 + O_3^{-\cdot}$ $2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\cdot} + 3O_2$
نظام فنتون Fenton system	يعد كاشف فينتون عاملا مؤكسدا قويا للملوثات العضوية يستخدم (H_2O_2 / Fe^{2+}) لسببين الأول هو إن الحديد هوعنصر وفير للغاية وغير سام والثاني هو إن بيروكسيد الهيدروجين من السهل التعامل معه وسليم بيئيا	يتم التفكك المحفز في الأوساط الحامضية وبوجود ايون ألحديديك يتفكك بيروكسيد الهيدروجين فيعطي جذور الهيدروكسيل	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\cdot}$ $2H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + H_2O$

الجدول 1-5 : أهم مزايا و عيوب عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة

الطريقة Method	مميزاتها Advantage	عيوبها Disadvantage	المعادلات الكيميائية التي تنتج جذر الهيدروكسيل

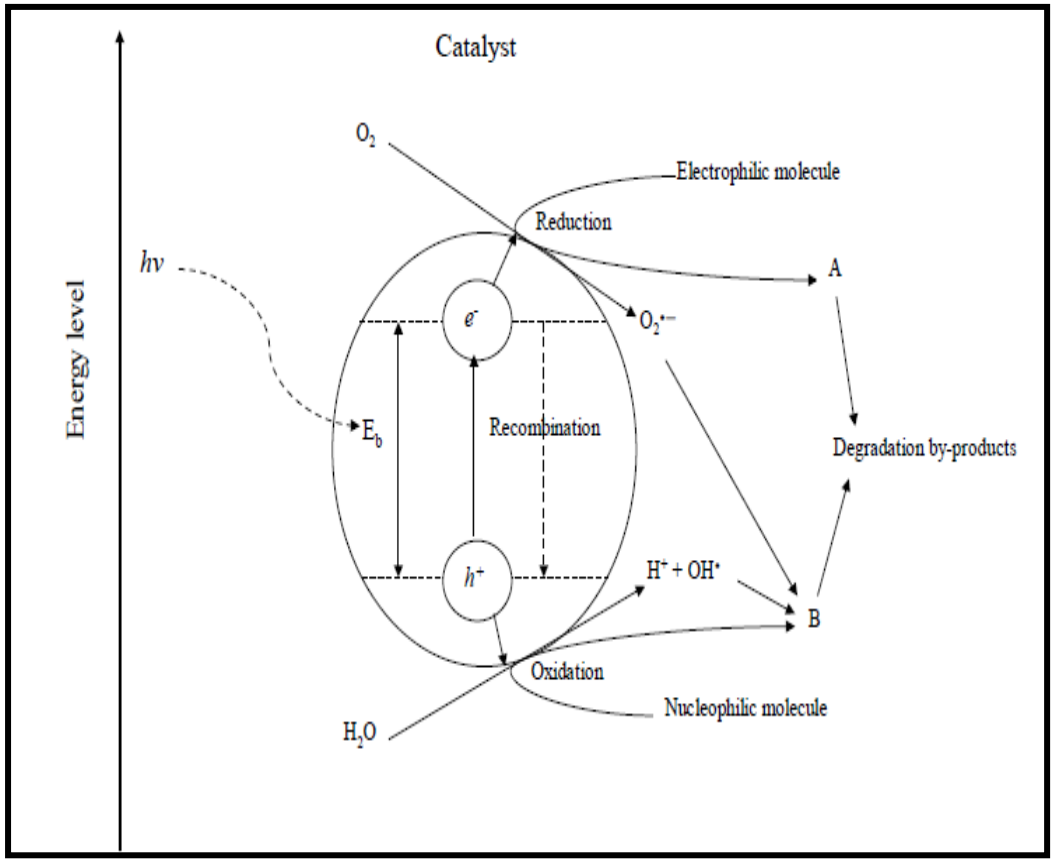
			Chemical Equation
UV/H_2O_2	تكون المركبات العضوية ذات الأوزان الجزيئية العالية مستقرة ويتم كسرها إلى تراكيب اصغر بحيث تكون أكثر فعالية للتحلل ولا تؤدي إلى توليد نواتج طينية خلال أي مرحلة من مراحل المعالجة ، يستخدم H_2O_2 بدل O_3 بسبب رخص ثمنه وتطبيقاته اقل تعقيدا من O_3	عدم إمكانية الاستفادة من ضوء الشمس بوصفه مصدرا لأشعة UV ويعود ذلك لكون طاقة أشعة UV اللازمة للأكسدة الضوئية غير متوفرة الابمقدار قليل . بالإضافة إلى إن التراكيز العالية من H_2O_2 يجعل عملية UV/H_2O_2 اقل فعالية وكذلك هناك بعض العوامل التي تؤثر على إنتاج H_2O_2 لجذور $OH^{\cdot}$ مثل pH المحلول و كذلك تركيز H_2O_2	$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\cdot}$ $H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$ $H_2O_2 + HO^{\cdot}{}_2 \rightarrow HO^{\cdot} + H_2O + O_2$ $HO^{\cdot} + HO^{\cdot}{}_2 \rightarrow H_2O + O_2$
$UV/H_2O_2/O_3$	زيادة معدل توليد جذور $HO^{\cdot}$ وهذه الطريقة أكثر فعالية و قوة	يمتص اقل عنصر من الإشعاع الشمسي بطول موجي < 300nm	$O_3 + H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow O_2 + H_2O_2$ $H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\cdot}$
UV / O_3	يمكن إكمال عملية الأكسدة للتفاعل بواسطة أشعة UV	عوامل متعددة تؤثر على سرعة أكسدة الملوثات العضوية مثل درجة الحرارة pH المحلول وشدة أشعة UV ونوع الملوث وتركيز الجذور وتعتبر عملية مكلفة	$2O_3 + H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 3O_2 + 2HO^{\cdot}$

Photo Fenton	تكـــون فعالـــة فـــي إزالـــة الأصباغ الذائبة وغير الذائبة في المياه الملوثة والتي هي مقاومة للمعالجة البيولوجية و لاتحتاج إلى إدخال طاقة لتنشـــيط H_2O_2 وتســـتعمل علـــى مـــدى واســـع مـــن الأصباغ	عملية مكلفة وتولد رواسب وتتطلـــب تغذيـــة وإمـــداد مستمر بـالمواد الكيميائيـة وفـي هـذه العمليـة لايمكـن الاحتفاظ بالمحفز المتجانس كملـح الحديـد ممـا يسـبب تلوث أضافي للماء	$Fe^{3+} + H_2O + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\cdot}$

ثانيا: عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية غير المتجانسة

Heterogeneous Photochemical Oxidation Processes

تعد عملية الإكسدة الضوئية التي تحدث على سطح شبه الموصل مع الأشعة فوق البنفسجية– المرئية من ابرز التقنيات الموجودة في طرائق الأكسدة المتقدمة بحيث تعمل الأشعة على تزويد طاقات فجوة حزمية Band Gap Energies مناسبة لتوليد أزواج (إلكترون – ثقب) electron – hole pairs التي تكون فعالة ضوئيا حيث تسبب هجرة الالكترونات إلى حزمة التوصيل Conduction Band (CB) مولدة بذلك ثقبا موجبا (h^+) في حزمة التكافؤ Valance Band (VB) ومن ثم تتفاعل الالكترونات المثارة الموجودة على سطح شبه الموصل



مع المواد الالكتروفيلية والنيوكليوفيلية التي تم امتصاصها من قبل شبه الموصل منتجة بذلك مواد غير مستقرة A و B وكما موضح في المعادلات من 1-1 إلى ٣-١ و الشكل 1-1.

الشكل 1-1 : مخطط يوضح العمليات التي تحصل على بلورة شبه الموصل [٣]

$$\text{emicond.} \xrightarrow{h\upsilon} \text{Electron}^{(-)} + \text{hole}^{(+)} \xrightarrow{\text{recombination}} \text{Semicond.} + \text{heat} \quad \ldots 1\text{-}1$$

$$\text{Electron}^{(-)} + \text{electrophonic molecule} \rightarrow \text{Product A} \quad \ldots 2\text{-}1$$

$$\text{Hole}^{(+)} + \text{nucleophile molecule (ads)} \rightarrow \text{Product B} \quad \ldots 3\text{-}1$$

يحدث توليد أكثر من اثنين من المركبات الوسطية للتفاعل بين الجزيئات الحالية وتلك الأنواع المولدة ضوئيا . عمر هذه الانواع قبل إعادة التركيب هو في حدود نانو ثانيةالكترونات الحزمة المتولدة تتداخل مع سطح امتصاص جزيئة الاوكسجين مولدة جذور انيون السوبر اوكساید

(Superoxide Radical Anion) بينما الثقوب الموجبة تتداخل مع الماء لتكوين جذور الهيدروكسيل ($OH^{\cdot}$). جذر أنيون السوبر اوكساید إما يؤكسد الجزيئات الملوثة مباشرة أو يولد المزيد من جذور الهيدروكسيل . إن عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية الغير متجانسة واسعة الاستعمال في وقتنا الحاضر والتي تستعمل أشباه الموصلات مع الضوء في إزالة الصبغات العضوية ويعتبر ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 من أوسعها استعمالا في تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس. و يستخدم لتنقية البيئة واثبت إمكانيات كبيرة في هذه العملية ويتميز ثنائي اوكسيد التيتانيوم بأنه خامل كيميائيا ومستقر وسميته منخفضة نسبيا ، ويوجد TiO_2 على ثلاث هيئات في الطبيعة هي الروتايل (rutile) والانتيز (anatase) والبروكايت (brookite) . يعتبر الانتيز الأكثر فعالية ضوئية من الهيئات الأخرى بينما الروتايل هو أكثر الهيئات استقرارا في التركيب وعند تعريض الهيئات المختلفة للحرارة العالية أعلى من $600^{o}C$ تتحول إلى الروتايل. فقد أوضحت دراسة أجريت من قبل Chavani و Sohrabi. على التجزئة الضوئية المحفزة لصبغة (Direct red 23) في المحلول المائي العالق لثنائي اوكسيد التيتانيوم و باستعمال التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية و لوحظ إن سرعة التفاعل تقل كلما ازداد تركيز TiO_2 . ومثال آخر لأشباه الموصلات هو ثنائي اوكسيد الكلورين ClO_2 الذي يتميز بأنه من المركبات المهمة المستعملة في عملية معالجة المياه وفي عملية التطهير disinfection من خلال التحكم بالطعم والرائحة. وكذلك يعتبر مركبا مؤكسدا قويا لتنقية مياه الشرب بسبب قابليته على قتل الأحياء المجهرية. ويستعمل بوجود الأشعة فوق البنفسجية في معالجة مياه الفضلات ولإزالة الصبغات من تلك المياه ويتطلب التشعيع المتواصل لكل معالجة لتنشيط الأشعة فوق البنفسجية المستعملة ولزيادة تركيز ثنائي اوكسيد الكلورين [4] .

1-2-3 : الأكسدة الكيميائية بواسطة الموجات الدقيقة

Chemical Oxidation By Microwaves

أن عملية التشعيع بواسطة الموجات الدقيقة أثبتت فعاليتها العالية خلال العقدين الماضيين في المجالات البيئية والطبية نظرا لسهولة تطبيقها وتكلفتها الواطئة بالمقارنة مع الطرائق التقليدية وذلك بسبب إن طاقة الموجات الدقيقة تعمل على تحسين التفاعلات الكيميائية الحاصلة أثناء عملية المعالجة. وطبقت تقنية المايكرويف في مختلف مجالات الكيمياء و التكنولوجيا اللازمة لإنتاج وتدمير المواد المختلفة و المر كبات الكيميائية وتتميز هذه التقنية بـ:

1- التسخين السريع

2- تراكم الطاقة في المواد ضمن حدود السطح

3- الاقتصاد في الطاقة و يرجع ذلك إلى عدم وجود ضرورة لتسخين البيئة

4- التسخين الكهرومغناطيسي لا ينتج تلوثا

5- ليس هناك اتصال مباشر بين مصدر الطاقة و المواد

6- ملاءمة التدفئة و إمكانية إن تتم بشكل آلي

7- تعزيز الغلة و القضاء على المذيبات المتفاعلة وتسهيل التنقية النسبية للجمع بين التقنيات التقليدية

8- هذه العملية غير مناسبة للكيمياء الخضراء و عمليات توفير الطاقة .

أوضح Zhihui وجماعته المقارنة بين طرائق الأكسدة المتقدمة AOP's المستعملة لأشعة UV و بين AOP's المستعملة لأشعة الموجات الدقيقة في عملية التشعيع لإزالة (P-chloro phenol) إذ وجد إن المعالجة بالموجات الدقيقة أعطت سرع تفاعلات عالية في عملية الإزالة. وتعد الموجات الدقيقة من التقنيات المستعملة على نطاق واسع في عمليات التطهير. حيث تكون عمليات المعالجة التي تستخدم الموجات الدقيقة في عملية التشعيع أكثر كفاءة من تلك العمليات التي تستخدم الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV) في ازالة البكتريا والملوثات الناجمة من عمليات الطلاء. وأصبحت هذه التقنية موضع عناية الباحثين المتخصصين في هذا المجال حيث أجريت

دراسة من قبل Bo وجماعته على إزالة وتفكك المشتقات الفينولية باستعمال الكاربون النشط Activated Carbon المحتث بالموجات الدقيقة ووجد أن الكاربون النشط يستطيع إن يمتص طاقة الموجات الدقيقة و يقوم بتحويلها الى طاقة حرارية تعمل على تقليل طاقة التنشيط والزمن اللازم للإزالة .(٥)

4-2-1 : الأكسدة الكيميائية بواسطة الموجات فوق الصوتية

Chemical Oxidation By Ultrasound Waves

خلال السنوات الماضية تم تطبيق الموجات فوق الصوتية على نحو فعال باعتبارها إحدى عمليات الأكسدة المتقدمة لإزالة مجموعة واسعة من الملوثات وفي معالجة مياه الصرف الصحي ،اثبت أنها وسيلة فعالة لتحطيم النفايات السائلة العضوية الى مركبات اقل سمية و قادرة على تمعدن المركبات تماما في بعض الحالات. تم اكتشاف الموجات فوق الصوتية عام 1880 متزامنا مع اكتشاف تأثير الجهد الكهربائي من قبل Curies . و تم تطويرها عام 1945 إذ تم معاملة المواد الكيميائية مع الموجات فوق الصوتية وسميت العملية عند ذلك بالكيمياء الصوتية Sonochemistry . وفي عام 1990 تم استعمال الموجات فوق الصوتية في إزالة المواد العضوية من مياه الفضلات. لاحظ Crittenden وجود ميكانيكيتين لإزالة الملوثات العضوية الموجودة في مياه الفضلات بواسطة الموجات فوق الصوتية الأولى تتضمن تفاعلات التحلل الحراري في الفقاعات (الفوران) الفجوية Pyrolysis reactions in cavitation bubbles التي تعطي نواتج حرارية والثانية تتضمن تفاعلات الجذور الحرة الناتجة من تفكك جزيئات الماء بفعل الموجات فوق الصوتية وكما موضح أدناه : (٦)

$$\text{Reactant} \xrightarrow{US} \text{Pyrolysis Product} \quad \ldots 4\text{-}1$$

$$H_2O \xrightarrow{US} H^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad \ldots 5\text{-}1$$

$$OH^{\cdot} + \text{Reactant} \xrightarrow{US} \text{Product} \quad \ldots 6\text{-}1$$

الاكسدة المتقدمة بواسطة الموجات فوق الصوتية والاشعة فوق البنفسجية

Advanced Oxidation by Ultrasound Waves and Ultraviolet

عند تسليط الموجات فوق الصوتية على السوائل تنتج مجموعة كبيرة من التفاعلات الكيميائية عالية الطاقة وتسبب هذه الموجات العديد من الظواهر الفيزيائية في السائل والتي تهيأ الظروف اللازمة لدفع التفاعلات الكيميائية وفي السنوات الاخيرة تم استخدام الموجات فوق الصوتية مع طرائق الاكسدة الاخرى مثل: الاكسدة الكهربائية مع الموجات فوق الصوتية (Electrooxidation / US) والموجات فوق الصوتية والاشعة فوق البنفسجية (US / UV). ان الجمع بين طرائق الاكسدة استخدم لتعزيز التأثير المشترك لكل العمليات وكان من بينها الاكثر استخداما هو الجمع بين الموجات فوق الصوتية والتحلل الضوئي وتدعى العملية التحلل الضوئي الصوتي في الاوساط المتجانسة وغير المتجانسة ومن المعروف جيدا ان مزيج من الاشعة فوق البنفسجية واشعة الموجات فوق الصوتية تحلل المركب العضوي الى مركبات غير عضوية. عندما تتعرض المحاليل المائية والملوثات العضوية الى الموجات فوق الصوتية تتحلل حراريا وكيميائيا بتاثير جذور الهيدروكسيل المتولدة اثناء عملية التجويف والتحلل بواسطة الموجات فوق الصوتية يكون اكثر فعالية عند اقترانها بطرائق الاكسدة الاخرى مثل الاشعة فوق البنفسجية التي يمكن ان تستخدم للتحلل الضوئي المباشر وغير المباشر للملوثات. وتظهر الاشعة فوق البنفسجية نتائج افضل عند دمجها مع حفاز ضوئي مثل ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 وبيروكسيد الهيدروجين

H_2O_2 او الاوزون O_3 او الموجات فوق الصوتية US وهناك ميزة واحدة للتحلل بالموجات فوق الصوتية و الاشعة فوق البنفسجية هو ان ليست هناك حاجة لازالة الحفاز الضوئي او اضافة مواد كيميائية اضافية للحط من الملوثات بفعالية التشعيع بالموجات فوق الصوتية ، بيروكسيد الهيدروجين و التحلل الضوئي للاشعة فوق البنفسجية مع بيروكسيد الهيدروجين الناتج من التعرض للموجات فوق الصوتية يمكن ان يولد جذور الهيدروكسيل $OH^{\cdot}$ التي تحلل الملوثات و كما موضح من خلال المعادلة الاتية(٧).

$$H_2O_2\ (H_2O_2 \text{ generated by US process }) \xrightarrow{h\upsilon} OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad \ldots 9\text{-}1$$

وتتضمن Sonophotolysis الجمع بين ظاهرتي الموجات فوق البنفسجية والموجات فوق الصوتية . والموجات فوق الصوتية تنتج بواسطة الموجات الميكانيكية التي تسبب ظاهرة التجويف في الماء و التشعيع الضوئي الذي ينشا من التداخل بين الماء والاشعاع الضوئي . اجريت الكثير من البحوث تناولت الكيمياء الصوتية والكيمياء الضوئية لتفكك مادة Humic acid في الماء .اثبت Chemat وجماعته تحطم 90% من مادة Humic acid الطبيعية والصناعية بالموجات فوق الصوتية إذ لاحظوا ذلك من خلال انخفاض TOC خلال (60 min) على التوالي.

الاكسدة المتقدمة بواسطة الموجات فوق الصوتية والاوزون

Advanced Oxidation by Ultrasound Waves and Ozone

استخدام الموجات فوق الصوتية لازالة الملوثات العضوية من المياه اثبتت جدارتها وذلك بالتاكيد على مدة المعالجة اللازمة للحصول على سرعة ازالة اكبر ولكن هذه العملية محدودة الاستخدام وذلك نظرا لارتفاع تكاليفها و الطاقة العالية التي تتطلبها لذلك عادة مايتم استبعاد هذه العملية مستقلة. اما الاوزون فقد استخدم لمعالجة مياه الصرف الصحي الناتجة من صناعة الغزل

والنسيج. و تعتبر الاوزنة عملية جيدة لمعالجة مياه الصرف الصحي لان الاوزون قابل للذوبان في الماء و يمكن ان يتحلل بسرعة لتكوين العديد من الجذور ومنها الهيدروكسيل $OH^{\cdot}$ و $HO^{\cdot}_3$ و $HO^{\cdot}_4$ و O^{-}_2 (Superoxide) هذه الجذور جاهزة للتفاعل مع أي من المركبات العضوية الموجودة في الماء مثل الاصباغ. و يتم تطبيق الاوزون لاغراض متعددة منها على سبيل المثال (التطهير و الذوق و ازالة الرائحة وتدهور الملوثات) و قد اثبتت العديد من الدراسات ان عملية الاكسدة المتقدمة القائمة على الاوزون يمكن ان تزيل الالترازين. الا ان التطبيقات الصناعية للمعالجة بعملية الاوزنة تكون محدودة بسبب ارتفاع تكلفة انتاج الاوزون و الاوزون المستخدم قليل بسبب ضعف انتقال كتلة الاوزون. ولتعزيز المعالجة بالاوزون تم الجمع بين عمليتي الاوزنة مع الموجات فوق الصوتية. هذه التكنلوجيا مجتمعة تكون اكثر فائدة من الموجات فوق الصوتية لوحدها في تجزئة الملوثات المائية. فعند معالجة المياه بواسطة تقنية الموجات فوق الصوتية مع الاوزون نلاحظ زيادة في انتاج الجذور الحرة وذلك بسبب الجمع بين العمليتين الذي يسبب ظهور مسار اضافي ينطوي على التحلل الحراري للاوزون وثمة ميزة اخرى من هذا الجمع هي تعزيز نقل الاوزون في المحلول مما ادى الى زيادة معامل الانتشار للغاز بوجود الاهتزازات الصوتية في المحلول غير المشبع. مخطط التفاعل المبسط لتوليد جذور الهيدروكسيل خلال معالجة المياه بهذه التقنية [8] .

$$O^{\cdot}_3 + H_2O \rightarrow 2HOO^{\cdot} \quad \ldots 10-1$$

$$O_3 + HOO^{\cdot} \rightarrow OH^{\cdot} + 2O_2 \quad \ldots 11-1$$

$$H_2O +))) \rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad \ldots 12-1$$

$$O_3 +))) \rightarrow O_{2\,(g)} + O\,(^3P)_{(g)} \quad \ldots 13-1$$

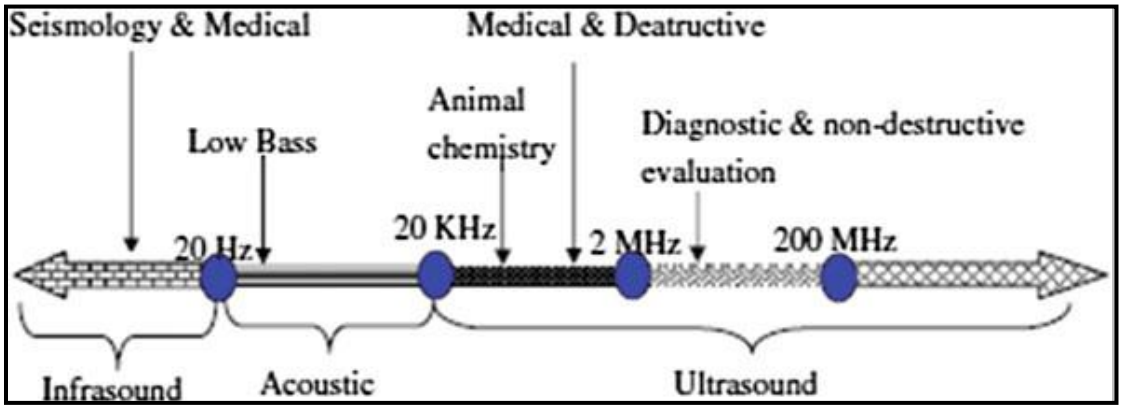
$$O\,(^3P)_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad \ldots 14-1$$

بعض جذور الهيدروكسيل تتحد في واجهة فقاعة السائل لانتاج الماء و بيروكسيد الهيدروجين في حين تتفاعل الاخرى مع الركائز الغازية داخل الفقاعة المنهارة والبعض الاخر ينتشر في منطقة السائل الاكبر لتنشيط تفاعلات الطور المائي. هذه التقنية تم تطبيقها بشكل واسع لازالة الملوثات فقد درس Zhang وجماعته كفاءة تقنية الموجات فوق الصوتية مع الاوزون في ازالة صبغة المثيل البرتقالي و لاحظوا ان كفاءة الازالة تقل بزيادة التركيز الابتدائي للصبغة . و درس Ince و Tezcanl فعالية الجمع بين تقنية الموجات فوق الصوتية والاوزون في ازالة الاصباغ الفعالة Reactive dyes وقد حققت العملية نتائج جيدة .(٩)

٢-١: طيف الموجات فوق الصوتية Spectrum of Ultrasound

الموجات فوق الصوتية (تحدث في ترددات فوق 20 kHz) هي فرع من موجات الصوت تظهر كل خصائص الموجات الصوتية ويتم تصنيفها الى اربع اشكال مختلفة وهي (الموجات الطولية / الانضغاطية و والموجات العرضية/ القص و الموجات السطحية / رايلي و موجات الصفيحة / المصباح) ، استنادا الى طريقة اهتزاز الجسيمات او الدقائق في الوسط مع اتجاه انتشار الموجات الابتدائية. بالاعتماد على التردد الموجات فوق الصوتية تنقسم الى ثلاث مناطق وهي الموجات فوق الصوتية (20 kHz– 100) ، و الموجات فوق الصوتية عالية التردد (kHz 100– 1MHz) ، والموجات فوق الصوتية التشخيصية (1–500 MHz). الموجات فوق الصوتية التي تتراوح (20 kHz – 100) تستخدم في الانظمة المهمة كيميائيا و التي تحدث فيها تغيرات كيميائية و فيزيائية و التي لها القدرة على ان تسبب تجاويف الفقاعات. و تستخدم الموجات فوق الصوتية التي تتراوح بين(١ MHz–10) للملاحة الحيوانية و الاتصالات و الكشف عن الشقوق

والعيوب في المواد الصلبة ومواقع الصدى تحت الماء فضلا عن اغراض التشخيص الاخرى كما هو موضح بالشكل 1-6 [10] .

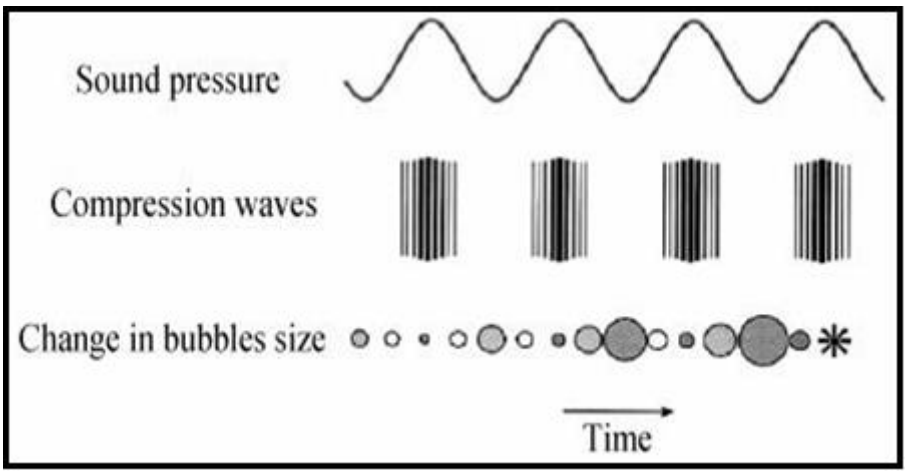


الشكل 1-6 : طيف الموجات فوق الصوتية[83]

2-2 : نظرية الصوت Sound theory

معظم الأجهزة الحديثة تعتمد في عملها على محولات الموجات فوق الصوتية والتي تتكون من مواد كهروضغطية . هذه المواد تبدي استجابة لطلب من الجهد الكهربائي عبر وجوه المعاكس مع تغير طفيف في الأبعاد ويعتبر هذا معكوس تأثير الكهروضغطية .إذا كان الجهد المتناوب عند ترددات عالية، الكريستال يحول الطاقة الكهربائية الى اهتزازات ميكانيكية الطاقة (الصوت) . إذا كان التيار المتناوب عاليا بما فيه الكفاية الصوت ذي التردد العالي (الموجات فوق الصوتية) سوف تتولد . تكون الموجات فوق الصوتية أكثر قوة عند تطبيق أدنى تردد في النظام. الترددات فوق (18 kHz) عادة ما يعبر عنها بالموجات فوق الصوتية ، الترددات المستخدمة في التنظيف بالموجات فوق الصوتية تكون في مدى 20kHz الى أكثر من (100 kHz) . الترددات الأكثر استخداما لأغراض التنظيف الصناعية هي تلك بين (20-50 kHz) . الموجات فوق

الصوتية لديها أطوال موجية بين موجات ضغط متعاقبة قياس مايقرب ($10 - 10^{-3}$ cm). وهذه ليست مماثلة لأبعاد الجزيئة وكما موضح في الشكل1-2 . وبسبب هذا التفاوت التأثير الكيميائي للموجات فوق الصوتية لايمكن أن ينتج من التفاعل المباشر للصوت مع الأنواع الجزيئية [11] .



الشكل ١-٢ : انضغاط و توسع دائرة الموجات فوق الصوتية)

النظريات التي تفسر تاثير الكيمياء الصوتية

Theories explained the sonochemical effects

هناك اربع نظريات لتفسير تاثير الكيمياء الصوتية وهي : نظرية البقعة الساخنة (النقطة الساخنة) و النظرية الكهربائية و نظرية تفريغ البلازما و النظرية فوق الحرجة . ومن بين هذه النظريات تم قبول نظرية النقطة الساخنة لشرح وتفسير تفاعلات الكيمياء الصوتية في المجال البيئي. وفقا لهذه النظرية كل فقاعة دقيقة تعمل باعتبارها متفاعلا صغيرا وينتج عنها تفاعلات مختلفة وحرارة اثناء الانهيار. ويظهر الشكل 1-5 ان هنالك ثلاث مناطق مرتبطة بتجويف الفقاعة.

1- مركز تصنيع الحرارة Thermolytic Center

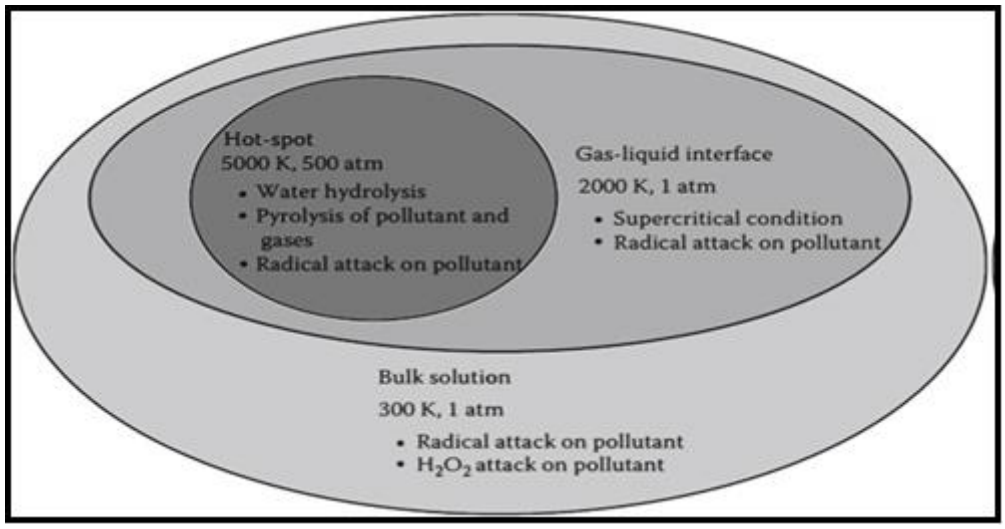
في مركز تصنيع الحرارة (نقطة ساخنة) حيث تكون نوى الفقاعات مع درجة الحرارة الموقعية (5000K) و الضغط العالي (500 atm) خلال الانهيار النهائي للتجويف . داخل هذه المنطقة فقاعات جزيئات الماء تكون بالتحلل الحراري $\dot{OH}$ و $\dot{H}$ في الطور الغازي . المادة اما تتفاعل مع $\dot{OH}$ او تخضع للتحلل الحراري .

2- المنطقة البينية Interfacial Region

هذه المنطقة تقع بين تجويف الفقاعة والسائل حيث تفاعل مماثل يحدث نحو نقطة ساخنة ولكن في المرحلة المائية . مع ذلك تفاعل أضافي يحدث في هذه المنطقة حيث تتحد $\dot{OH}$ لتكوين H_2O_2 ، المركبات الكارهة للماء تكون أكثر تركيزا من المحلول السائل (الجزء الأكبر) .

3- المنطقة الكبيرة The bulk Region

في هذه المنطقة تبقى درجة الحرارة على مستوى مماثل لدرجة حرارة الغرفة لان التجويف هو عملية ثابتة الحرارة ، في الطور الصلب تحدث تفاعلات هي في الاساس بين المادة و $\dot{OH}$ او H_2O_2



الشكل 1-5 : تفاعلات المناطق المرتبطة بتجويف الفقاعة

الـى جانـب الاثـار الكيميائيـة الموجـات فـوق الصـوتية يمكـن ان تنـتج اثـارا فيزيائيـة كبيـرة (Sonophysical) عندما يتم ادخال الموجات فوق الصوتية السائل سوف يمتص الطاقة الصوتية من موجات الصوت و تتدفق على طول اتجاه انتشار الموجة و الاثار هي Microstreaming و Microstreamers و Microjets و موجة الصدمة Shock Wave التي يتم انتاجها بواسطة تجويف الفقاعة مما يؤدي الى ان تكون حركة السوائل (الموائع) مضطربة وسرعة الانحدار (التدرج) في محيط تجويف الفقاعة[12] .

٢-٣ : العوامل التي تؤثر على انهيار الفقاعة

Factors effect on bubble impulsion

هنالك العديد من العوامل التي تؤثر على انهيار تجويف الفقاعة ، و هي على النحو الاتي :

1- تردد موجة الصوت Frequency of sound wave

التردد العالي يحد من تأثير التجويف بسبب :

(1) الضغط السلبي التي تنتجه دورة خلخلة واحدة غير كافي لبدأ التجويف . (2) دورة الضغط تحدث اسرع من وقت انهيار الفقاعات الدقيقة. عند التردد المنخفض تنتج تجاويف اكثر عمقا لارتفاع درجة الحرارة الموقعية والضغط.

2- شدة موجة الصوت Intensity of sound wave

بزيادة الشدة تزداد السعة الصوتية مما يؤدي الى ان يكون انهيار فقاعة التجويف اكثر عمقا[١٣] .

3- خصائص المذيبات Solvent characteristics

التجاويف تتشكل بسهولة اكثر مع ارتفاع ضغط البخار و اللزوجة المنخفضة و انخفاض التوتر السطحي.

4- خصائص الغاز Gas properties

وجود الغازات الذائبة تؤدي الى تكوين اكبر عدد من نوى التجاويف ومع ذلك فان الذوبانية العالية للغاز تتسبب في المزيد من جزيئات الغاز التي تنتشر في فقاعة التجويف مما يسبب ان يكون الانهيار اقل عنفا.

5- الضغط الخارجي External pressure

الضغط الخارجي العالي يؤدي الى خفض ضغط بخار السائل و يزيد من الشدة اللازمة لحث التجويف.

6- درجة الحرارة Temperature

المواد غير المتطايرة (التي تتفاعل من خلال الجذور في المحلول) خفض حرارة التفاعل يؤدي الى زيادة في سرع تفاعلات الكيمياء الصوتية ، زيادة شدة التجويف بسبب خفض ضغط البخار ومن ثم تقليل كمية البخار المنتشرة في الفقاعات لتخفيف انهيار التجويف[14]

.

4-2 : ظاهرة التجويف و انواعها

Cavitation Phenomena and Types

ان تطبيق تكنلوجيا مفاعل الموجات فوق الصوتية Ultrasound Reactor Technology (USRT) في السائل يؤدي الى ظاهرة التجويف الصوتية مثل التكوين ، والنمو، وانهيار الفقاعات (التجويف) ، وهذا يرافقه توليد درجة حرارة تتراوح بين (3000–5000 K) وضغط يتراوح (500–10.000 atm) وتفاعل جذري ($^{\cdot}OH$, $^{\cdot}OOH$) عن طريق التفكك الحراري للماء و الاوكسجين هذه الجذور تخترق الماء وتؤكسد المركبات الذائبة العضوية ، يتم تكوين بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) نتيجة لاعادة تركيب جذري $^{\cdot}OH$ و $^{\cdot}OOH$ في خارج تجويف الفقاعة. وتجويف الفقاعة هو عبارة عن فراغات صغيرة معباة بالبخار تنتج عندما سعة الضغط تتجاوز قوة الشد في السائل في مناطق الخلخلة. وباختصار ظاهرة التجويف تتكون من تكرار ثلاث خطوات مميزة وهي : التكوين (التنوي) والنمو السريع (التوسع) خلال دورات حتى تصل الى الحجم الحرج و الانهيار العنيف في السائل وكما مبين بالشكل (1-3. عندما تطبق في السائل ، الموجات فوق الصوتية تتكون من تتابع دوري لاطوار التوسع (الخلخلة) والانضغاط الكشف عنها بواسطة الاهتزازات الميكانيكية. دورات الانضغاط تمارس الضغط الايجابي ودفع السائل الجزيئات معا ، في حين تحدث دورات التوسع مع ممارسة الضغط السلبي وسحب الجزيئات بعيدا. تركيز جذر الهيدروكسيل في الفقاعة التي تكون واجهتها مرتفعة ($4x10^{-3}$ m) هو من ($10^8 - 10^9$) مرة اعلى من تلك التي في عمليات الاكسدة المتقدمة الاخرى ، الانحلال الحراري للملوثات يمكن ان يؤدي الى تكوين وبدا تفاعلات سلسلة على سبيل المثال تفكك رابع كلوريد الكاربون CCl_4 [١٥].

$$CCl_4 \xrightarrow{\text{heat }+)))} CCl_3 + Cl^{\cdot} \quad \ldots 7\text{-}1$$

$$Cl^{\cdot} + R \xrightarrow{\text{heat }+)))} \text{Product} \quad \ldots 8\text{-}1$$

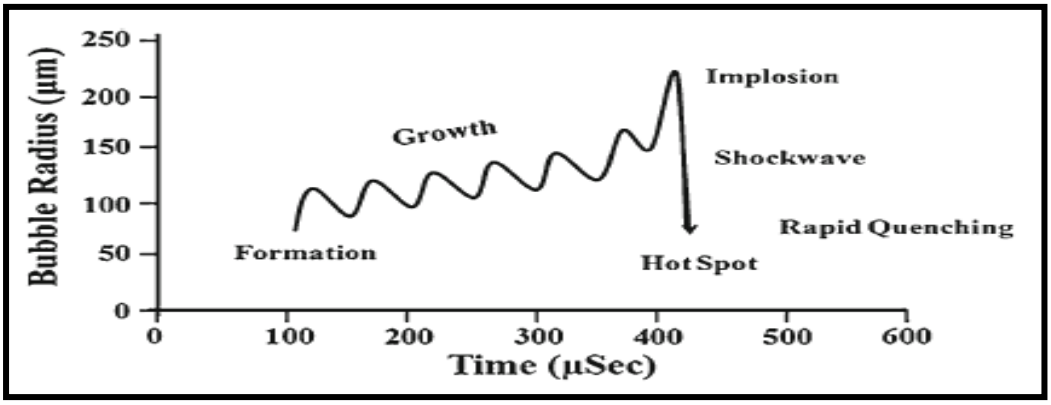
وعلى العموم ، تكون قوة الشد في السوائل النقية كبيرة ومن ثم مولدات الموجات فوق الصوتية المتوفرة غير قادرة على انتاج ضغوط سلبية عالية بما يكفي لتسبب التجويف ، لذلك فان معظم السوائل وعادة ما تكون غير النقية تنخفض قوة الشد فيها نظرا لوجود عدد من الجزيئات الصغيرة و المواد الصلبة الذائبة الموجودة سابقا وغيرها من الملوثات . الشوائب في السائل تمثل نقاط ضعف في السائل بسبب حدوث التنوي في فقاعات التجويف. على سبيل المثال ، عند استخدام المياه النقية ستكون هناك حاجة لاكثر من 1atm من الضغط السلبي لتكوين التجويف في حين ان مياه الصنبور لاتحتاج سوى القليل من الضغط الذي سيكون كافيا لتكوين الفقاعات. بمجرد ان يتم انشاء الفقاعات فهنالك ظاهرتا تجويف مختلفة يمكن ان تاخذ مكانا او وضعا

في السائل و هما ظاهرتي التجويف المستقر (المسيطر عليه) والتجويف العابر (المؤقت) في التجويف المستقر

جدار الفقاعة يزدوج مع المجال الصوتي ويتذبذب حول نصف القطر لعدة دورات يحدث هذا عند انخفاض الشدة الصوتية إذ أن حجم الفقاعة يتأرجح في طور مع دورات التوسع والانضغاط والفقاعات تنمو ببطء على مدى العديد من الدورات الصوتية اما التجاويف الانتقالية او العابرة فتوجد لبضع دورات ويليها الانهيار العنيف السريع او الانفجار الداخلي الذي ينتج عنه درجات حرارة عالية جدا والتنظيف باستخدام الموجات فوق الصوتية يتضمن تحويل تردد موجة الصوت من اقل طاقة/ كثافة الى اعلى طاقة/ كثافة والتجويف الصوتي العابر يمكن ان يسبب ضرر السطح وتاكل ركائز اكثر حساسية . نظرا للتباين الصغير في التغيرات في حجم الفقاعة ، هذه العملية تذكر لما لها من اهمية من حيث التاثير الكيميائي. بخار الماء والغازات الذائبة والابخرة العضوية تدخل الفقاعة وتغادر خلال التقلص والانكماش بسبب تاثير مساحة سطح الفقاعة [16] . عندما تكون شدة المجال الصوتي عالية التجويف العابر يحدث عادة . هذا بسبب التزايد او التنامي لفقاعة التجويف لتصبح في نهاية المطاف غير مستقرة بعد عدد من دورات الانهيار خلال دورة

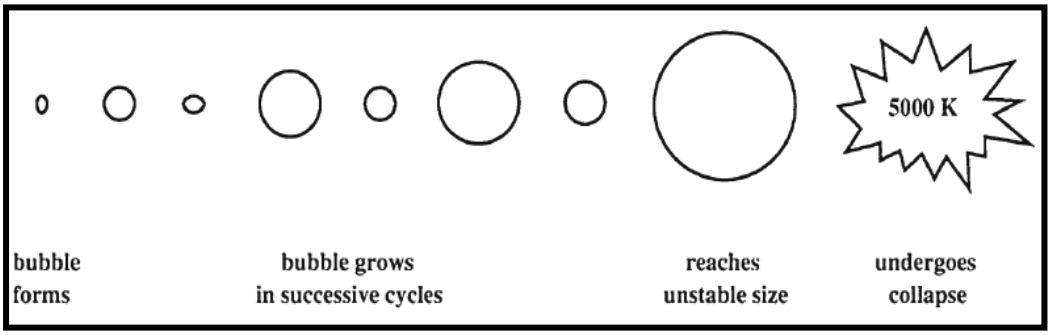
للضغط في الامواج فوق الصوتية . في ظاهرة التجويف هذه حجم الفقاعة يزيد بشكل كبير من عشرات الى مئات المرات في دائرة نصف قطر التوازن قبل ان ينهار بعنف في اقل من مايكرو ثانية ومع ذلك ، فان تصنيف التجويف هو التجويف المستقر كما يمكن ان يؤدي الى تجويف عابر يمكن ان ينتج فقاعات صغيرة جدا التي تخضع الى التجويف المستقر.

تكوين ونمو الفقاعات يظهره الشكل 1-4 [17] . و هذه الفقاعات المنهارة هيئة غير عادية و



ميكانيكية و الية التفاعلات الكيميائية ذات الطاقة العالية تسبب درجات الحرارة الهائلة و الضغط.

الشكل 1-3 : نمو وانهيار الفقاعات في المحلول المائي بتاثير التشعيع بالموجات فوق الصوتية



الشكل 1-4 : تكوين و نمو و انهيار تجويف الفقاعة

تطبيقات الموجات فوق الصوتية في معالجة المياه

Ultrasound application in water treatment

في السنوات الاخيرة الماضية ظهر اهتمام كبير في تطبيق الموجات فوق الصوتية كعملية من عمليات الاكسدة المتقدمة لعلاج الملوثات الخطرة في المياه ، الكيمياء الصوتية ثبت ان تكون وسيلة من الوسائل الواعدة لتدمير الملوثات المائية [18] .

1- ازالة الملوثات العضوية Removal of Organic Matters

الموجات فوق الصوتية من الممكن ان تحلل مواد عضوية متعددة مثل: الهيدروكاربونات المكلورة و المبيدات الحشرية والفينول والمتفجرات مثل TNT و الاسترات وتحولها الى سلسلة قصيرة من الاحماض العضوية و ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2 و الايونات غير العضوية كمنتجات نهائية في وقت المعالجة التام على على مدى دقائق من الساعة. يعد الفينول احد الملوثات الاكثر وفرة في مياه الصرف الصناعي. وقد جذب اهتمام الرأي العام بسبب تواجده في المياه الجوفية والانهار والمياه الصالحة للشرب. الفينول حتى بكميات صغيرة يسبب السمية و الرائحة الكريهة في الماء ، معظم البلدان تعين الحد الاقصى المسموح به من تركيز الفينول في مياه الصرف الصحي لتكون (1 mg/L). يتم تحرير الفينول الى البيئة من مصانع الادوية وعمليات تكرير النفط والقير والفولاذ والدباغة ومبيدات الحشرات. فقد طبق كل من Francony و Petrier تقنية الموجات فوق الصوتية لازالة الفينول ولاحظوا ان سرعة التفاعل المتضمنة جذور الهيدروكسيل اللازمة لازالة الفينول تزداد عند تردد الموجة الصوتية البالغة 200kHz بالمقارنة مع الترددات العالية والواطئة المستعملة . و درس Thangaradivel و جماعته ازالة DDT [1,1,1- trichloro – 2,2- bis (p- chloro phenyl) ethan] عند التركيز الابتدائي (8 mg/L) من الماء وبعد مرور 45 دقيقة من المعالجة التركيز انخفض الى (1.2 mg/L) وبعد 90 دقيقة انخفض التركيز الى (1 mg/L).

ودرس Guo و جماعته ازالة اربعة انواع من الهالوميثان وهي: $CHCl_3$ و CCl_4 و $HBrCl_2$ و $CHBr_2Cl$ عند التراكيز الابتدائية (15.79 mg/L ، 10.43 ، 3.19 ، و 4.75) على التوالي

وكانت النتيجة بعد مرور ساعة واحدة من التشعيع بالموجات فوق الصوتية 40.2% من $CHCl_3$ و 64.6 % من CCl_4 و 53.3% من $CHBrCl_2$ و 54.6% من $CHBr_2Cl$ تم ازالتها على التوالي .(١٩)

2- ازالة الملوثات البايلوجية Removal of biological pollutants

اثبتت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الموجات فوق الصوتية انه من الممكن ان ينخفض عدد الكائنات الحية الموجودة في المياه وهذه العملية تعتمد على وقت التعرض و تردد الموجات فوق الصوتية و شدتها وكذلك على نوع الكائنات الحية. فقد اثبتت قدرتها على خفض قدرة الطحالب على الطفو والتحكم بها و الحد من تركيزها بالقرب من السطح في المسطحات المائية والحد من نموها ، و قد تثبط عملية الصوتنة نمو الطحالب في المناطق السكانية من خلال التاثير على عملية التمثيل الغذائي. ان تطبيق التشعيع بالموجات فوق الصوتية للسيطرة على الطحالب في المناطق السكانية تم تقيمها في ظروف المختبر. وقد اجريت دراسة اوضحت نتائجها ان في الازمان المختلفة التالية (30 min, 60, 90 , 120 و 150) تم ازالة الطحالب من المناطق السكانية بالنسب الاتية على التوالي (8.55, 35.22, 67.22, 90.67 و100 %) . واظهرت النتائج ان زيادة وقت الصوتنة له تاثير كبير على ازالة الطحالب. و تبين ان تعرض الديدان الخيطية خلال 12 دقيقة صوتنة يدمرها (100 %) كما تظهر النتائج ان زيادة وقت الصوتنة له تاثير كبير على ازالة تلك الديدان . و درس Hulsmans و جماعته[20] تأثير عوامل مختلفة على المعالجة بالموجات فوق الصوتية في تطهير المياه من البكتريا و تم الحصول على افضل النتائج في سرعة الازالة البكتيرية و تبين انها تتطلب وقتا اطول للعلاج . و أثبتت نتائج معالجة بالموجات فوق الصوتية ان تشعيع (500 ml) من المحلول المعلق للفطريات في ثماني عينات مختلفة (200 ، 1000 ، 2000 ، 3500 ، 5500 ، 6500 ، 10000 ، 17000 CFU / ml) ان عدد من الفطريات يتناقص مع زيادة الفترة الزمنية للتطهير وأظهرت

النتائج ان وقت المعالجة له تأثير كبير على الحد من الفطريات وتبين ايضا ان ليس هنالك انخفاض كبير في الفطريات في اقل من (15 min) من زمن التعرض ولكن انخفاض كبير يمكن ان يتوقع بعد فترات اطول حوالي (99.92%) [21] .

3- تحسين كفاءة عملية الترشيح الغشائي

Improvement of efficiency of Membrane Filtration

اصبحت تقنية الغشاء معروفة على نطاق واسع كعملية مناسبة لفصل المواد الصلبة من السائل نظرا لقدرة الازالة العالية . عمليات الغشاء الاكثر شيوعا هي الترشيح الدقيق (micron pore size 0.1- 10) ، الترشيح الدقيق جدا (pore size 2 nm- 100) ، و الترشيح الفائق (pore size 0.5 nm- 2) ، الديلزة و التناضح العكسي (pore size 0.5 nm>).

بعض مزايا هذه التقنية هي فعالية وسهولة التعامل معها بشكل الي وبدون تعقيد و قدرتها على ازالة مسببات الامراض و انتاج مياه شرب عالية الجودة للاستهلاك البشري. بالاضافة الى هذه المزايا فلترة الغشاء لديها بعض المشاكل العملية مثل الاستقطاب وتركيز القاذورات . غشاء القاذورات تعني ان المذاب او جزيئات مثل المواد العضوية الطبيعية و السليكا واكاسيد الحديد و و الكالسيت والطين تكون على سطح الغشاء او في مسام الغشاء بطريقة تحط الأداء في الغشاء. في الترشيح الفائق والترشيح الدقيق الية القاذورات يمكن ان تحدث في ثلاث طرائق مثل تشكيل طبقة على سطح الغشاء وامتزاز قاذورات المواد في مسام الجدران او على سطح الغشاء وتسد مسام الغشاء . ونظرا للمشاكل التي ظهرت في الطرائق البايلوجية والكيميائية لتنظيف الغشاء فقد اثبتت تكنلوجيا الموجات فوق الصوتية قدرتها في تنظيف الغشاء إذ اجريت بحوث مختلفة بشان تطبيق تقنية الموجات لتنظيف الغشاء و لكن تقريبا كل منها قد تم داخل المختبر . في الواقع هذه التقنية تواجه اثنين من التحديات الاول هو تكلفة الطاقة اللازمة تكون مرتفعة و الثاني هو ان محولات الطاقة

مثل: الرصاص و الزركونيوم و السيراميك و التيتانات حيث يمكن التعامل مع قوة عالية لانتاج التجاويف تكون مكلفة وضخمة [22] .

4- ازالة العكورة Removal of Turbidity

التعكر هو خاصية فيزيائية اساسية في المياه وهو ناتج عن المواد العالقة او الذائبة هذه المواد مثل الطين والطمي وتنقسم الى الى عضوية وغير عضوية و المركبات العضوية الملونة القابلة للذوبان و العوالق والكائنات المجهرية الاخرى. الاساليب التقليدية لخفض التعكر في عملية معالجة المياه هي الترشيح السريع والبطي و الدقيق والترشيح فائق الدقة والتخثر والتلبد وفي السنوات الاخيرة اجريت بعض الدراسات في تطبيق الموجات فوق الصوتية للحد من التعكر. فقد درس Wang [23] تطبيقها في ازالة العكورة من المياه الاصطناعية و عثر على كفاءة ازالة للعكارة بلغت 85.48 %.

5- ازالة عسرة المياه Removal of Hard Water

ان عسرة المياه تنشا لوجود الكاتايونات الثنائية والثلاثية التكافؤ وهي الكالسيوم Ca^{2+} والمغنيسيوم Mg^{2+} وكميات قليلة من الحديد Fe^{2+} و Fe^{3+} و الالمنيوم Al^{2+} و Al^{3+} وتعتبر ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم هي العوامل الرئيسية لعسرة المياه. عسرة المياه تسبب مشاكل تكوين القشرة في الانابيب وبرج التبريد وتتفاعل مع الصابون وتكون الرغوة الصلبة وانخفاض قدرة تغيير الحرارة وانسدادالغشاء. الطرق التقليدية لازالة العسرة من المياه هي عملية الجير الصودا و التبادل الايوني الكهربائي و تقنية النانو وقد استخدم Entuzari و Tahmasbi التشعيع بالموجات فوق الصوتية وعملية التبادل الايوني لازالة العسرة من المياه في 20 كيلوهيرتز . استعملا Styrene – divinyl benzene co-polymer مع Sulfonic acid كحامض قوي ودرس تاثير العوامل المختلفة مثل وقت المعالجة و كمية المادة ودرجة الحرارة و تركيز الايونات . (٢٤)

References المصادر

1- Shah , R . A . Kumawat,D.M., Nihal,S. and Ahmad,W. (2010) .Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) As A remediation Tool for Dye – Effluent Pollution . International Journal of Science And Nature , 1 , **(2)** :172.

2- Yahya ,S. D. and Jamal, A.S.(2012) . Simultaneous determination of Five Commercial Cationic Dyes in Stream Waters Using diatomite solid – phase extractant and multivariate calibration . Arabian Journal of chemistry,**(5)**:219.

3- Jiangning, W. and H, D.S.U. (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by Ozone Toronto : Chemical Engineering Journal:3 .

4- Partibha, S. (2009). Sonophotocatalytic Degradation Of Alizarin Red : Reactive Dye Over Slurry Titanium Dioxide **(54)**: 8 .

5- Rana, S., Shama, R. and Chandra, S. (2013) . Microbial Degradation of Synthetic Textile dyes : A cost effective and eco – friendly approach . African Journal of Microbiology Research , 7 , **(24)**, pp. : 2983.

6- Hubbe, M . A . , Beck, K. R., Neal , W . G . O . and Sharma, Y. C. (2012) .Ceilulosic Substrates For Removal of Pollutants From Aqueous Systems : A review . 2 . Dyes Bio Resources , 7 , **(2)** , 2592.

7- Ratna , P . B . S . (2012) . Pollution Due to Synthetic Dyes Toxicity & Carcinogenicity Studies and remediation . International Journal of Environmental Sciences , 3 , **(3)** : 0979 .

8- Jaya .P.(2008).Removal of COD and Colour from Textile Wastewater Using Limest One and Activated Carbon. M.Sc. Thesis , University Sains Malayia: P. 24.

9- Suteu, D., Zaharia, C. and Malutan, T. (2011). Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solution by wasted sunflower seed shells, Journal of the Serbian Chemical Society,178,**(3)** :907 .

10- Zaharia, C., Suteu, C. and Muresan, A. (2011). Options and solutions of textile effluent decolourization using some specific physico-chemical treatment steps. Proceedings of 6th International Conference on Environmental Engineering and Management ,**(6)** :121.

11- Harrelkas, F. (2009). Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. Desalination, 235**,(3)** : 330.

12- Zahrim, A.Y., Tizaoui, C. and Hilal, N. (2011). Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes. Desalination, 266,**(3)**: 1 .

13- Song , Y. L., Li, J.T. and Chen, H . (2008) . Removal of acid brown 348 dye from aqueous by ultrasound irradiated exfoliated graphite . Indian Journal of Chemical Technology, **(15)** , pp. : 443.

14-ManoJyoti , S . and Shinde , S . N . (2012) . Modeling of Sonophotocatalytic Degradation of Formic Acid in pharmaceutical wastewater Treatment, International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering ,6,**(1)**: 2278.

15-Movahedyan, H., Seid Mohammed, A.M. and Assadi, A. (2009). Comparison of Different Adivanced Oxidation Processes Degrading P-Chlorophenol in Aqueous Solution , Iran Journal Environ . Health Science Engineering, 3, **(6)**: 153.

16-Cesaro, A., Naddeo, V. and Belgiorno, V. (2013). Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and

Conventional Biological Systems . Journal Bioremed Biodeg , 8,**(4)**:2155.

17-Mohajerani, M., Mehrvar, M. and Mozaffari, F.E.(2003-2009). An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment . International Journal of Engineering, 2, **(3)**:122.

18-Mutambanengwe, C. (2006). Hydrogenases from Sulphate Reducing Bactria and Their Role in the Bioremediation of Textile Effluent, M.S.c Thesis, Rhodes University, p: 15.

19-Liu, Y. Chen, X., Li, J. and Burda, C. (2005). Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Nitrogen- Doped TiO_2 Nano Catalysts. Chemosphere, **(61)**: 11.

20- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2010). Recent development in photocatalytic water treatment technology . Water Reserch, **(44)**: 2997.

21- Mehrjoue, M.(2012). Advanced Oxidation Processes for water treatment . Reactor design and case Studies, Water Research, 3.

22-Han ,F., Kambala ,V.S.R.,Srinivasan ,M., Rajarathnam ,D. and Naidu , R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment. Applied Catalysis A: General, **(359)** : 25.

23-Gorska, P., Zaleska, A., Kowalska, E., Klimczuk, T., Sobczak, J.W., Skware., K.E., Janusz, W. and Hupka, J. (2008). TiO_2 Photoactivity in Vis and UV light : The influence of Calcinations temperature and Surface Properties, Applied Catalysis B: Environmental, **(84)** : 440.

24- Sohrabi, M.R. and Ghavani, M. (2008). Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO2 : effect of operational parameters, Journal. Hazard. Mater, **(153)**: 1235.