

إزالة الفينول من مياه مخلفات عصر الزيتون بواسطة الكربون المنشط

بشير سالم هويدي¹، عبد الناصر محمد نصر²، محمد علي ابوشنينة³، مالك عامر الدرباك⁴

كلية التقنية الهندسية / جنزور

MOMBashir1981@gmail.com

المخلص

نظرًا لتوافر كميات كبيرة من ماء عصر الزيتون وصعوبة التخلص منه، فإن استخدامه العشوائي كسماد عضوي في التربة الزراعية قد يؤدي إلى تلوثها بالمركبات الفينولية، مما قد يتسبب في تسمم النباتات والكائنات الدقيقة. ولهذا، يُحدد الحد الأقصى المسموح به لتركيز الفينول في مياه الصرف الصناعي بين 0.5 - 1 ملغ/ لتر، بينما يبلغ الحد الأقصى في مياه الشرب 1 ميكروغرام/ لتر. وبناءً على ذلك، أصبح من الضروري الحفاظ على الموارد المائية والحياة المائية من خلال إزالة هذه المركبات من مياه الصرف قبل تصريفها، لضمان بيئة آمنة ونظيفة.

يهدف هذا البحث إلى إزالة الفينول من النفايات السائلة باستخدام عملية الامتزاز الدفعي على الكربون المنشط، مع دراسة تأثير حجم الجسيمات على كفاءة الإزالة. تم اختبار ثلاثة تراكيزات للفينول (2.05 - 4.1 - 6 ppm) باستخدام كربون منشط بأحجام جسيمات 710 ميكرومتر و 1000 ميكرومتر، مع تثبيت درجة الحرارة و عند درجة الحموضة (pH=7) أثناء التجربة. أظهرت النتائج أن كفاءة إزالة الفينول تزداد مع انخفاض حجم الجسيمات، حيث سجل الكربون المنشط بحجم 710 ميكرومتر أعلى كفاءة، محققًا 100% إزالة عند تركيز 6ppm خلال 105 دقائق، مقارنةً بحجم 1000 ميكرومتر الذي سجل 89.5% عند نفس الظروف.

تشير هذه الدراسة إلى أن حجم جسيمات الكربون المنشط يلعب دورًا رئيسيًا في تحسين كفاءة المعالجة، مما يوفر حلولاً أكثر فاعلية لمعالجة مياه الصرف الملوثة بالفينول، وحماية الموارد المائية من التلوث.

الكلمات المفتاحية: مياه مخلفات عصر الزيتون ، الفينول ، التلوث ، الامتزاز.

Abstract

Due to the large quantities of olive mill wastewater and the challenges associated with its disposal, its random use as an organic fertilizer in agricultural soils can lead to contamination by phenolic compounds. This contamination may result in toxicity to plants and microorganisms. Therefore, environmental standards set the maximum allowable phenol concentration in industrial wastewater between 0.5 and 1 mg/L, while the limit for drinking water is 1 µg/L

Accordingly, it is essential to preserve water resources and aquatic life by removing these harmful compounds from wastewater prior to discharge, ensuring a safe and clean environment.

This study aims to remove phenol from liquid waste using batch adsorption on activated carbon, with a focus on the effect of particle size on removal efficiency. Three phenol concentrations (2.05, 4.1, and 6 ppm) were tested using activated carbon with particle sizes of 710 µm and 1000 µm, under constant temperature and a neutral pH of 7. The results showed that phenol removal efficiency increased as particle size decreased. Activated carbon with a particle size of 710 µm achieved the highest efficiency, reaching 100% removal at a concentration of 6 ppm within 105 minutes, compared to 89.5% for the 1000 µm size under the same conditions.

This study highlights that the particle size of activated carbon plays a crucial role in enhancing treatment efficiency, providing more effective solutions for treating phenol-contaminated wastewater and protecting water resources from pollution.

1. المقدمة

يعد إنتاج زيت الزيتون من أقدم الصناعات الزراعية، حيث ارتبط استخلاصه واستخدامه بحضارات منطقة البحر المتوسط منذ أكثر من 6000 سنة. ما تزال هذه الصناعة حتى يومنا هذا هامة اقتصادياً للعديد من البلدان المتوسطية. الإنتاج العالمي السنوي لزيت الزيتون يتراوح بين 1.5-1.9 مليون طن/عام. وتُشكل منطقة البحر المتوسط وحدها ما نسبته 95% من إجمالي أشجار الزيتون المزروعة عالمياً [1]. حيث يوجد في ليبيا حوالي ثمانية ملايين شجرة زيتون متوزعة على مختلف أنحاء البلاد وتحتل مناطق الساحل الغربي النسبة الأكبر من إجمالي التوزيع الكلي، وقد يصل إنتاجها إلى حوالي 32 ألف طن من الزيت سنوياً في مختلف مناطق ليبيا [2].

ومع التوسع في الإنتاج، تنتج معاصر الزيتون نوعين رئيسيين من المخلفات: الأول هو "النفل" أو ما يُعرف محلياً بالفيتورة، وهي بقايا صلبة تشبه العجين وتنتج بعد عملية العصر. أما النوع الثاني، فهو "المرجين"، وهو سائل غامق اللون ذو رائحة مميزة يُعد من المخلفات السائلة الناتجة عن عملية استخلاص الزيت. وقد أصبحت المخلفات السائلة لعصر الزيتون مشكلة بيئية في العالم أجمع حيث تتعرض مجاري الأودية والقنوات المائية والمياه الجوفية والأراضي الزراعية لهذه الملوثات بشكل سنوي، وتشير المراجع إلى أن كمية هذه المخلفات السائلة تتراوح في دول المتوسط من 7 إلى 30 مليون م³ سنوياً وهذه الكميات الكبيرة من الملوثات يتم صرفها إلى البيئة بشكل مركز في مدة ثلاثة شهور من أكتوبر إلى ديسمبر، وكمواد ملوثة للبيئة فكل 1 متر مكعب من المرجين يعادل تلوث 100 إلى 200 م³ من مياه الصرف الصحي المنزلية.

تنتشر مركبات الفينول بكميات كبيرة في النباتات و الفواكه والخضار والحبوب الكاملة على شكل غليكوزيدات أو إسترات أو بأشكال أخرى وهي مركبات ذات نشاط حيوي مضاد للأكسدة وتختلف الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات الطبيعية بحسب نوع المركبات الفينولية الموجودة فيها وتركيزها. وتعد ثمرة الزيتون غنية بمزيج من المركبات الفينولية المفيدة في معالجة بعض الأمراض والحد منها كانسداد القلب التاجي وسرطان البروستات والقلولون، بالرغم من أن المرجين يحتوي على بعض العناصر الغذائية الضرورية للنباتات كالنيتروجين والبوتاسيوم والفوسفور، إلا أن ما يحتويه من مركبات الفينول يساهم بشكل كبير في تلويث البيئة والاضرار بالزراعة والاحياء المائية التي تعيش في أماكن تصريف هذه المياه وقد قامت وكالة حماية البيئة الأمريكية، تصنف الفينولات كمركبات عضوية سامة وملوثات بيئية خطيرة، حيث أن كميات قليلة منها يمكن أن تلوث المياه الجوفية بشكل كبير وخطير في حال وصولها إليها ويحتوي المرجين على مواد كيميائية عديدة من أخطرها مركبات الفينول والتي يمكن أن يصل تركيزها وفقاً لبعض المراجع من 1.5 و 17% وتضم قرابة 22 مركباً مختلفاً، وهذه المركبات يمكن أن تتسرب إلى المياه الجوفية أو تتجمع في التربة، [3].

طرق إزالة الفينول.

الفينول هو مركب عضوي يحتوي على مجموعة هيدروكسيد (OH-) مرتبطة مباشرةً بحلقة بنزين. يتميز الفينول بتركيب كيميائي يحتوي على ذرة كربون (C) مرتبطة بذرة هيدروجين (H) ومجموعة هيدروكسيد (OH-) على حلقة بنزين، وصيغته الكيميائية هي C₆H₆O. يعرف أيضاً أحياناً بالحمض الكربوليكي أو حمض الفينول.

يُعتبر الفينول من الملوثات الشائعة والخطيرة في البيئة المائية، حيث تُشكل مركباته مع الأيونات المعدنية الناتجة عن التصريف الصناعي تجمعات سامة. ويُعد الفينول مركبًا مسرطنًا بطبيعته، بالإضافة إلى قابليته العالية للذوبان في الماء وانتشاره السريع، حتى بكميات ضئيلة قد يؤدي إلى أمراض خطيرة مثل السرطان، الغثيان، القيء، والشلل. ونظرًا لهذه المخاطر، تم تطوير العديد من الطرق لإزالة الفينول من مياه الصرف الصناعي، منها: التحلل الميكروبي، الامتزاز، الأكسدة الكيميائية، الاستخلاص بالمذيبات، والتناضح العكسي من بين هذه الطرق، يُعد الامتزاز من أبسط وأكثر الوسائل شيوعًا لإزالة الفينولات، لما يتميز به من سهولة في التطبيق وتكلفة اقتصادية منخفضة نسبيًا تختلف، المواد المازة المستخدمة تبعًا لنوع الملوثات وظروف الامتزاز، وتُعد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المازة عوامل حاسمة في تحقيق كفاءة عالية.

❖ في هذه الدراسة، تم استخدام الكربون المنشط وهو أحد صور الكربون غير البلوري التي لها دور مهم في التطبيقات الصناعية مثل إزالة الألوان ومعالجة المياه والسيطرة على التلوث، ويعرف الكربون المنشط بأنه مادة مسامية تحتوي مسامات غير مستقرة لها القدرة على الامتزاز أكبر [4].

2- المواد وطرق العمل

1.2- الأجهزة و الأدوات المستخدمة

اعتمدت الدراسة علي استخدام Spectrophotometer (Palintest 7500) لقياس الفينول و pH meter لقياس الحامضية والقلوية و Sieve Shaker لتوزيع حجم الجسيمات و Orbital Shaker يساعد في عملية الخلط بإضافة الي ذلك ثم استخدام ميزان حساس، فرن تجفيف و الادوات ماصة باحجام مختلفة، مخبار مدرج، ورق مخروطي سعت 500 مل، قمع، حامل القمع، كؤوس .

2.2- تحضير المحاليل

تم تحضير محلول قياسي من الفينول بتركيز 100 جزء في المليون (ppm) عن طريق إذابة 0.5 جم من بلورات كريستال الفينول (England /Romil Ltd.) في 5 لترات من الماء منزوع الأيونات (DDW) بعد ذلك، تم تخفيف المحلول للحصول على تركيزات 50 ppm ومن 50 الي 10 ppm ومن محلول 10 ppm، تم تحضير عدة تركيزات أخرى 2 ppm و 4 و 6 لاستخدامها في التجارب.

3.2- الاختبارات وطرق القياس

1.3.2 - التحليل المنخلي للكربون المنشط (Sieve Analysis)

التحليل المنخلي هو تقنية تُستخدم لتحديد توزيع حجم الجسيمات في مادة معينة، مثل التربة أو الرمال أو المواد الحبيبية الأخرى. يتم ذلك من خلال تمرير المادة عبر سلسلة من المناخل ذات أحجام فتحات محددة وترتيبها تنازليًا حسب المواصفات ASTM E11- [5].20

خطوات إجراء التحليل المنخلي:

يتم أخذ 500 جرام من الكربون المنشط وتجفيفها في فرن بدرجة حرارة 105-110 درجة مئوية لإزالة الرطوبة. تُجهز المناخل القياسية بأحجام فتحات 2 ملم، 1 ملم، 0.5 ملم، و0.071 ملم، مع ترتيبها تنازلياً من الأكبر إلى الأصغر، ووضع صينية أسفلها لجمع الجسيمات الدقيقة. تُصب العينة الجافة على المنخل العلوي، ثم يُشغل جهاز الهزاز لمدة 10-15 دقيقة لضمان فصل الجسيمات بدقة. بعد ذلك، يتم وزن الكمية المتبقية فوق كل منخل وتسجيلها لتحليل توزيع حجم الجسيمات.

2.3.2- تجارب إزالة الفينول

تم إجراء تجارب إزالة الفينول في نظام محاكاة لعملية الامتزاز الدفعي، حيث تم استخدام وزن ثابت من الكربون المنشط بأقطار مختلفة وتركيزات مختلفة لتقييم كفاءته في إزالة الفينول. تم تحليل تراكيز الفينول باستخدام جهاز Palintest 7500، وذلك من خلال وزن كمية محددة مسبقاً تبلغ 1 جرام من الكربون المنشط مع 300 مل من محلول الفينول المعروف التركيز داخل دورق مخروطي بسعة 500 مل. تم تقليب المحلول باستخدام هزاز بسرعة 1000 دورة في الدقيقة لمدة تلامس ثابتة مقدارها 15 دقيقة، وتم تنفيذ جميع التجارب في درجة حرارة المختبر الثابتة. بعد انتهاء زمن التلامس، تم فصل الكربون عن المحلول باستخدام ورق الترشيح. كما تم قياس تركيز الفينول بشكل دوري كل 15 دقيقة بالإضافة إلى قياس قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول لمراقبة التغيرات المصاحبة لعملية الامتزاز.

3- النتائج

1.3- نتائج أمتزاز الفينول للعينات (A,B,C) بتراكيز (2.05ppm-4.1ppm-6ppm) و وزن 1 جرام من الكربون المنشط
جدول (1). يوضح معدل أمتزاز الفينول للعينات (A,B,C)

	تركيز الفينول 6ppm (A)		تركيز الفينول 4.1ppm (B)		تركيز الفينول 2.05ppm (C)	
	1000µm	710µm	1000µm	710µm	1000µm	710µm
Time min						
0	6	6	4.1	4.1	2.05	2.05
15	3.5	3.1	2.4	1.65	1.35	0.82
30	2.65	1.46	1.65	0.8	0.88	0.44
45	1.95	0.91	1.06	0.45	0.59	0.26
60	1.55	0.47	0.72	0.34	0.38	0.13
75	1.23	0.25	0.46	0.23	0.26	0.07
90	0.93	0.15	0.27	0.18	0.2	
105	0.63	0	0.25	0.1	0.17	
120	0.48		0.19			

2.3- تحديد كفاءة إزالة الفينول (معدل الامتزاز)

تم حساب كفاءة إزالة الفينول لكل نوع من الكربون للعينات (A,B,C) عند التراكيز (2.05ppm- 4.1ppm 6ppm) بتطبيق المعادلة التالية:

$$\text{كفاءة الإزالة (\%)} = 100 \times \frac{\text{التركيز الاصيلي} - \text{التركيز عند الزمن}}{\text{التركيز الاصيلي}}$$

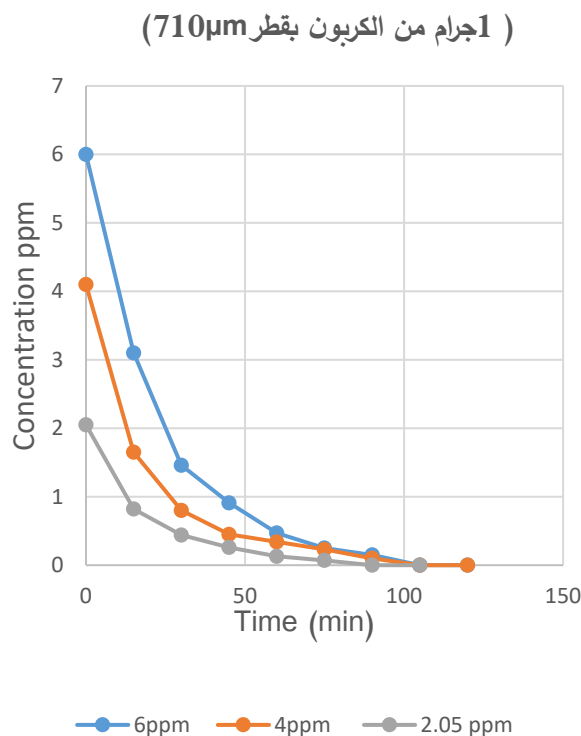
جدول (2) يوضح نتائج كفاءة الإزالة الفينول للعينات (A,B,C)

تركيز العينة	العينة (A) 6 ppm		العينة (B) 4.1ppm		العينة (C) 2.05ppm	
Size	1000µm	710µm	1000µm	710µm	1000µm	710µm
Time min						
0	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
15	41.6 %	48.3 %	41.4 %	59.7 %	34.1 %	60 %
30	55.8 %	75.6 %	59.7 %	80.4 %	57.07 %	78.5 %
45	67.5 %	84.8 %	74.1 %	89.02 %	71.2 %	87.3 %
60	74.1 %	92.1 %	82.4 %	91.7 %	81.4 %	93.6 %
75	79.5 %	95.8 %	88.7 %	94.3 %	87.3 %	96.5 %
90	84.5 %	97.5 %	93.4 %	95.6 %	90.2 %	
105	89.5 %	100 %	93.9 %	97.5 %	91.7 %	
120	92 %		95.3 %			

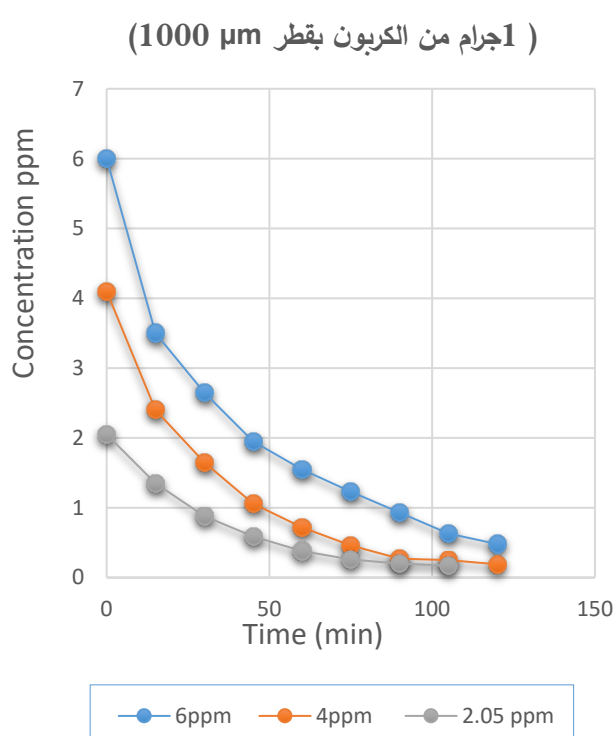
المناقشة

في الشكلين (1) و (2) يوضح العلاقة بين تركيزات مختلفة للفينول والزمن وقطر الكربون المنشط 1000 ميكرومتر و 710 ميكرومتر، و نلاحظ كلما زاد التركيز الابتدائي للفينول، استغرقت عملية الامتزاز وقتاً أطول للوصول إلى التركيز النهائي الأدنى و عند التراكيز الأعلى، يكون عدد جزيئات الفينول أكبر من عدد مواقع الامتزاز على سطح الكربون، لذا تستغرق العملية وقتاً أطول لتحقيق التوازن .

كما نلاحظ أن الإنخفاض في التركيز يحدث خلال أول 20 دقيقة، وهو ما يشير إلى أن الامتزاز يكون سريعاً في البداية بسبب توافر عدد كبير من المواقع الفعالة على سطح الكربون، بعد 60 دقيقة يتباطأ معدل الإزالة، مما يدل على أن الكربون المنشط قد تشبع بالفينول، أو أن الامتزاز بدأ يقترب من التوازن .



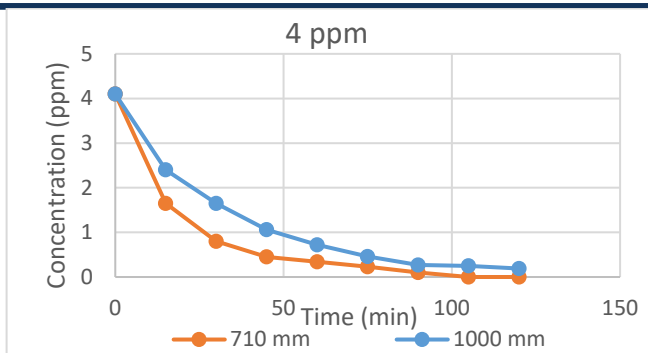
شكل 2. يبين علاقة بين تركيزات مختلفة للفينول والزمن
وقطر 710 ميكرومتر



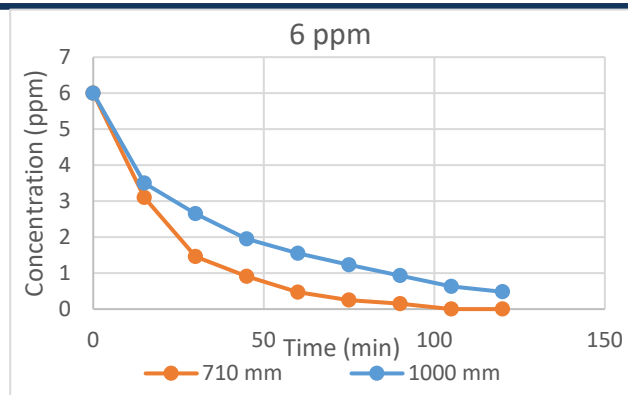
شكل 1. يبين علاقة بين تركيزات مختلفة للفينول والزمن
وقطر 1000 ميكرومتر

خلال الفترة الزمنية من 15 إلى 30 دقيقة، لوحظت معدلات امتزاز أسرع عند حجم جسيمات 710 ميكرومتر، بسبب زيادة المساحة السطحية للجسيمات الصغيرة مقارنة بالجسيمات الأكبر حجماً. وهذا يعني أن سرعة إزالة الفينول كانت أعلى عند 710 ميكرومتر مقارنة بـ 1000 ميكرومتر. وعند مرور 120 دقيقة، تمت إزالة الفينول بالكامل تقريباً باستخدام حجم 710 ميكرومتر، بينما بقيت كمية من الفينول عند استخدام حجم 1000 ميكرومتر.

أما الشكلين (3) و(4) تُوضحان المقارنة بين تركيز الفينول بمرور الزمن باستخدام كربون منشط بقطرين مختلفين 710 ميكرومتر و1000 ميكرومتر. نلاحظ أن الجسيمات ذات القطر الأصغر (710 ميكرومتر) تمتلك مساحة سطحية أكبر مقارنة بالجسيمات ذات القطر الأكبر (1000 ميكرومتر)، مما يؤدي إلى زيادة فعالية إزالة الفينول بسبب زيادة التلامس بين سطح الجسيمات والمادة الملوثة يتضح من الشكلين أن تركيز الفينول ينخفض بشكل أسرع عند استخدام القطر الأصغر (710 ميكرومتر) مقارنة بالقطر الأكبر (1000 ميكرومتر) عند نفس الزمن. وعند الزمن 105 دقيقة، يُلاحظ انتهاء تركيز الفينول تماماً باستخدام الجسيمات الأصغر، بينما لا يزال هناك تركيز ضئيل من الفينول عند استخدام الجسيمات الأكبر، مما يدل على كفاءة أعلى للجسيمات الأصغر في إزالة الفينول خلال نفس الفترة الزمنية.



شكل 4. يوضح مقارنة الكربون المنشط مختلفين في القطر وتركيز واحد



شكل 3. يوضح مقارنة الكربون المنشط مختلفين في القطر وتركيز واحد

الخلاصة

- 1- الكربون المنشط فعال في إزالة الفينول من المياه، ويحقق نسبة إزالة مرتفعة بغض النظر عن التركيز الأولي
- 2- تقليل التركيز الأولي للفينول في المياه يساعد في تحسين كفاءة الامتزاز وسرعة الوصول إلى التوازن.
- 3- يمكن تحسين الامتزاز باستخدام كميات أكبر من الكربون المنشط أو تعديل خصائصه.

التوصيات:

- 1- نوصي باستخدام أقطار مختلفة من كربون منشط.
- 2- تغيير في الرقم الهيدروجيني وتأثيرها في عملية الامتزاز.
- 3- تغيير في درجة الحرارة ودراسة تأثيرها في عملية الامتزاز.
- 4- تغيير تركيزات أخرى أكبر من 6ppm.

المراجع

- [1] د. عيسى كبيبو، د. نعيم عليا ، "دراسة أولية لمعالجة المخلفات السائلة لمعاصر الزيتون (ماء الجفت) باستخدام بعض الاحياء الدقيقة " ، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية ، المجلد 33 ، العدد الثاني لسنة 2011.
- [2] *خليفة عبدالسلام الفلوس، "آخرون" ، "دراسة بعض الطرق لغرض إزالة المركبات الفينولية من مياه صرف معاصر الزيتون (مياه الحفت) " ، Journal of Applied Science ، Vol.(34) No.(2), December 2021 .
- [3] علي يوسف عكاشة، سليمان عمر الحويمدي، "تأثير المخلفات السائلة لمعاصر الزيتون علي البيئة في المنطقة الممتدة من الدافنية حتي القره بوللي - شمال غرب ليبيا"، المؤتمر الوطني الاول للتلوث البحري و المياه الجوفية (طرابلس 2017). لسنة 2017
- [4] د. عدنان أفاج ، د. محمد محمد، مروة نزبه محمود " إزالة الفينول من النفايات السائلة الصناعية باستخدام الكربون المنشط وصخور البورسلانيت العراقية دراسة مقارنة " ، مجلة كلية التربية الاساسية ، المجلد 21 ، العدد 91 لسنة 2015 .

[5]– ASTM International. (2020). ASTM E11–20: Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieve Cloth and Test Sieves. West Conshohocken, PA: ASTM International. Retrieved from <https://www.astm.org>