

تخفيض COD من مياه صرف معاصر الزيتون

باستخدام كاشف فنتون

مريم العساف الزامل¹ د. محمود عامر²

المخلص

أستخدم في هذا البحث كاشف فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) لإزالة الملوثات العضوية من المياه الملوثة الناتجة عن صرف معاصر الزيتون وذلك من خلال تعيين COD .
وُدُرِس تأثير مجموعة من العوامل لإزالة COD مثل: pH الوسط، درجة الحرارة، تركيز كل من H_2O_2 و Fe^{2+} ، حيث بلغت نسبة إزالة COD القيمة 72% عند الشروط
(H_2O_2/Fe^{2+}) = 16.2، T=30 °C ، pH=3.5

كلمات مفتاحية: تفاعل فنتون، COD، OMW.

¹. طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

². أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كيمياء فيزيائية - كلية العلوم - جامعة البعث.

Reduction of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent

COD reduction from olive mill wastewater using Fenton reagent

Maryam¹, Dr.MAHMOOD AMER²

Abstract

In this research, the Fenton Detector (H_2O_2/Fe^{2+}) was used to remove organic pollutants from contaminated water from the discharge of olive presses by assigning COD.

He studied the effect of a range of factors to remove COD such as: PH medium, temperature, concentration of both Fe^{2+} and H_2O_2 , where the value COD removal rate was 72% at $PH=3.5$, $T=30\text{ }^{\circ}C$,
 $(H_2O_2/ Fe^{+2}) = 16.2$

Keywords: Fenton process, Chemical Oxygen Demand(COD), OMW

1.Master of physical chemistry –Chemistry department-faculty of science- Al,Baath University

2. Assistant Professor in chemistry- physical chemistry - faculty of science - Al,Baath University

1 = مقدمة:

يعتبر الماء من أهم المصادر لاستمرار الحياة، ولقد ازدادت عمليات تلوث المياه بشكل عام نتيجة النشاط البشري المتزايد، مما دعى العديد من دول العالم لفرض قوانين وتشريعات من أجل المحافظة على هذه المصادر.

ويؤثر النشاط الصناعي بشكل كبير في تلوث المياه نتيجة إطلاق العديد من الملوثات الناتجة عن الكثير من المصانع في مصادر المياه، وقد بذلت محاولات عدة من أجل الحفاظ على نقاوة المياه [1].

حاول العديد من الباحثين توفير طرائق معالجة للمياه بتقنيات سهلة وذات كلفة اقتصادية متاحة.

تعاني دول حوض البحر الأبيض المتوسط من فترات جفاف شديدة وبالتالي مشاكل جدية مع مصادر المياه، تعاني هذه الدول مشاكل زراعية وخاصة في الزراعات الصناعية مثل معاصر الزيتون والتي تحتاج لكميات كبيرة من المياه وتطلق ملايين الاطنان من المياه الملوثة الى الوسط مما يسبب تلوثاً خطيراً للبيئة.

تحتوي مياه معاصر زيت الزيتون (Olive mill wastewaters) OMW ع كميات كبيرة من الملوثات وخاصة العضوية منها وتصل قيمة هذه الملوثات في بعض الاحيان من خلال قيمة COD الى 200 g/l [2-3].

في عام (2001) قام الباحث بيلتران (Beltran) وآخرون بدراسة حركية نموذجية لأكسدة عشر مركبات فينولية باستخدام كاشف فنتون وتم تحديد ثوابت السرعة لانحلال هذه المركبات في كاشف فينتون كمرحلة اولى وثوابت السرعة لتفاعلات الجذر الهيدروكسيلي مع تلك المركبات الفينولية كمرحلة ثانية [4].

كما تمت عام 2018 دراسات حركية لتفاعل تحلل NBB (أزرق النفطول الأسود) باستخدام تفاعل أكسدة الفنتون بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث تم

تتبع تركيز NBB بواسطة UV-VIS، وضبطت تراكيز H_2O_2 و $FeSO_4$ وقيم الـ pH، حيث بينت نتائج الدراسة بأن التفاعل من المرتبة الأولى وقيمة طاقة تنشيط التفاعل $[5].6.0 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$

عام 2019 استخدم كاشف فنتون المكون من الماء الاوكسجيني وبلورات أوكسيد الحديد النانوية لأكسدة الملونات (صبغة بسمارك) (Bismarck dye (BD) في مياه صرف مصنع الجينز بتأثير أشعة الشمس (بشكل طبيعي) وبشكل صناعي بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، التي أدت إلى إزالة 32-60% من الصبغة الملوثة خلال 60 دقيقة من التشعيع، ودرست حركية هذا التفاعل التي بينت أن هذا التفاعل من المرتبة الثانية وطاقة تنشيطه 1.3 kJ mol^{-1} [6].

2- أهمية و هدف من البحث:

تكمن أهمية البحث في استخدام طريقة تجريبية لمحاولة التخلص من الملوثات العضوية في مياه معاصر زيت الزيتون وبالتالي تخفيض التلوث لهذه المياه الى الحد الأدنى. ويهدف هذا البحث الى تخفيض الحمولة العضوية لمياه معاصر زيت الزيتون OMW من خلال:

- ❖ تحديد قيمة COD للمياه قبل وبعد المعالجة.
- ❖ تحديد بعض الشروط المثلى لاستخدام طريقة فنتون في معالجة المياه:
 - (1) pH الوسط
 - (2) ودرجة الحرارة
 - (3) تركيز الكاشف

3- الجزء العملي وطرائق العمل:

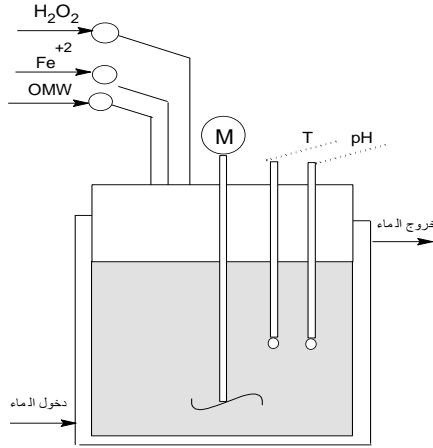
3-1- المواد المستخدمة:

- ماء أوكسجيني تركيزه (35% wt).
- كبريتات الحديدي سباعية الماء $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.
- هيدروكسيد الصوديوم NaOH.
- حمض الكبريت المركز H_2SO_4 .
- مياه صرف ناتجة عن معاصر زيت الزيتون (OMW).
- جهاز قياس pH.
- حمام مائي (تروم ستات) يحوي فتحتين لدخول وخروج الماء ومزود بخلاط وميزان حرارة وسخان كهربائي.
- بيشر زجاجي سعة 1000ml.

3-2 - طريقة العمل:

- استخدمت في هذه الدراسة مياه عادمة ناتجة عن معصرة زيتون تقليدية تعمل بالطريقة الكلاسيكية وهي بلون بني محمر داكن.
- اخضعت العينة (500ml) التي تم أخذها من المعصرة مخبرياً مباشرة لعملية ترقيد لمدة 48 ساعة، لفصل المواد الصلبة العالقة في المياه ومن ثم ترشيح المياه ، وحفظت المياه في أوعية زجاجية مغلقة وفي مكان عاتم وأخضعت للتجارب التالية:
 - تم تحديد قيمة pH المياه المستخدمة فكانت $PH=4-5$.
 - استخدم من أجل اجراء التجارب بيشر زجاجي سعة 1000 ml موضوع في حمام مائي مزود بسخان وفتحتين لدخول وخروج الماء من اجل التحكم بدرجة

- الحرارة (ترموستات) الشكل (1)، وعاء حجم الماء المستخدم من المياه الملوثة 500 ml بعد التمديد وهذا الحجم تم استخدامه في التجارب العملية.
- تم التحكم بقيم pH باستخدام محاليل 0.1M من ماءات الصوديوم وحمض الكبريت، وضبطت درجة الحرارة من خلال مقياس موجود في الحمام المائي وأضيف الى محلول مياه الصرف (OMW) كميات محددة من الماء الأوكسجيني H_2O_2 ومحلول ايونات الحديد الثنائي مع التحريك المستمر، وتعتبر لحظة إضافة الماء الأوكسجيني بداية التفاعل.
 - تم اجراء قياسات تغير المتطلب الكيميائي من الأوكسجين COD بتابعية الزمن وذلك باستخدام طريقة التهضيم باستخدام ثاني كرومات البوتاسيوم وفقاً للطريقة المقترحة بالمرجع [10].
 - بلغت قيمة COD في عينة المياه الملوثة قيمة $COD_0 = 34 \text{ g/l}$ قبل المعالجة.



الشكل (1): الترموستات المستخدم في اجراء التجربة

4- النتائج والمناقشة:

1-4- دراسة تأثير تركيز أيونات الحديدي والماء الأوكسجيني على تخفيض قيم COD:

من أجل معرفة كميات الحديد الثنائي والماء الأوكسجيني اللازم استخدامها لتحقيق تخفيض جيد لـ COD ، أجريت تجارب منفصلة باستخدام تراكيز محدودة من الماء الأوكسجيني وأيونات Fe^{+2} ، والتي أضيفت مباشرة الى 500 ml من مياه المعصرة المحضرة سابقاً ومع التحريك المستمر وذلك عند الدرجة $20^{\circ}C$ واستمرت التجربة لمدة 30 دقيقة وكانت النتائج وفق الجدول (1) التالي:

الجدول (1): تغيرات قيم COD بتغير تركيز كل من الماء الأوكسجيني و أيونات الحديدي

[CH ₂ O ₂] mol/l	[Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O] mol/l				
	0.01	0.03	0.06	0.12	0.3
	COD _{conv} %				
0.176	58.4	63.4	62.3	59.5	58.2
0.486	64.3	72.2	66.3	65.1	66.3
0.529	65.2	71.6	67.4	66.5	67.3
0.882	66.1	71.5	66.4	65.3	67.2
2.0	66.3	71.0	65.8	66.6	68.1

تم تحديد نسبة COD التي ازيلت عند قيمة pH=3.5 وبعد انتهاء التجربة وذلك باستخدام العلاقة التالية:

$$COD_{CONv}\% = \frac{COD_0 - COD_f}{COD_0} \times 100 \quad (1)$$

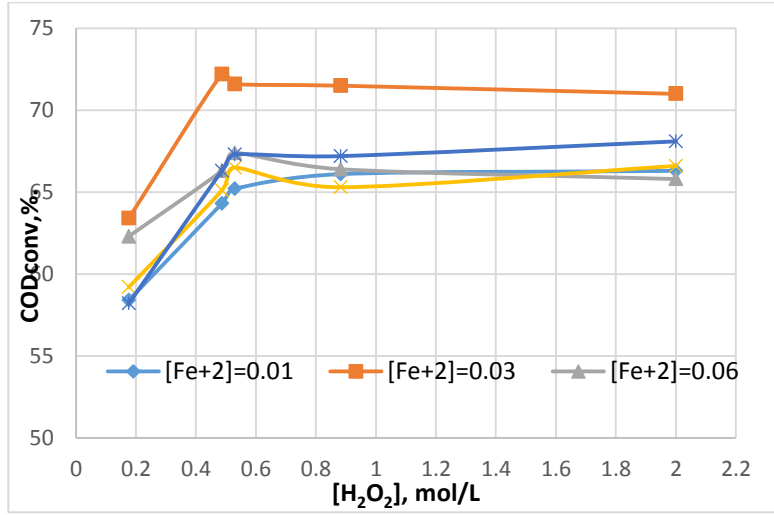
حيث:

$COD_0 = 34$ g/L: كمية COD الابتدائية الموجودة في المحلول المائي من OMW.

COD_f : قيمة COD بعد نهاية التجربة.

COD_{conv}: قيمة COD المتحولة (المزالة).

و يبين الشكل (2) التالي تغيرات COD بدلالة تغير تركيز كل من H_2O_2 و Fe^{2+} :



الشكل (2): تغيرات COD بدلالة تغير تركيز كل من H_2O_2 و Fe^{2+} :

لوحظ من الشكل السابق و الجدول (1):

1. أن استخدام كواشف فنتون H_2O_2 و Fe^{2+} بشكل منفصل لا يؤدي الى تخفيض الـ COD بشكل فعال وبالتالي لا يمكن استخدام ذلك من أجل معالجة المياه العادمة الناتجة عن معاصر صرف الزيتون.
2. أفضل تخفيض للـ COD يحصل عندما تكون $CH_2O_2/Fe^{2+}=16.2$ حيث تصل نسبة التخفيض إلى 72.2% ، وسوف نعتمد هذه النسبة في جميع التجارب اللاحقة.

3. مع ازدياد تركيز Fe^{+2} يطهر التأثير السلبي على تخفيض الـ COD، ويمكن ان يعزى ذلك الى الية تفاعل فنتون التي يمكن ان تتغير، بالإضافة لإمكانية حدوث تفاعلات جانبية تؤثر في هذه الآلية وازدياد تركيز البيروكسيد يؤدي لازدياد الجذور الحرة OH^{\cdot} التي يمكن ان تتعرض الى عملية كبح (استهلاك) وأضعاف الفعالية [7].

4-2- دراسة تأثير pH الوسط على تخفيض قيم COD:

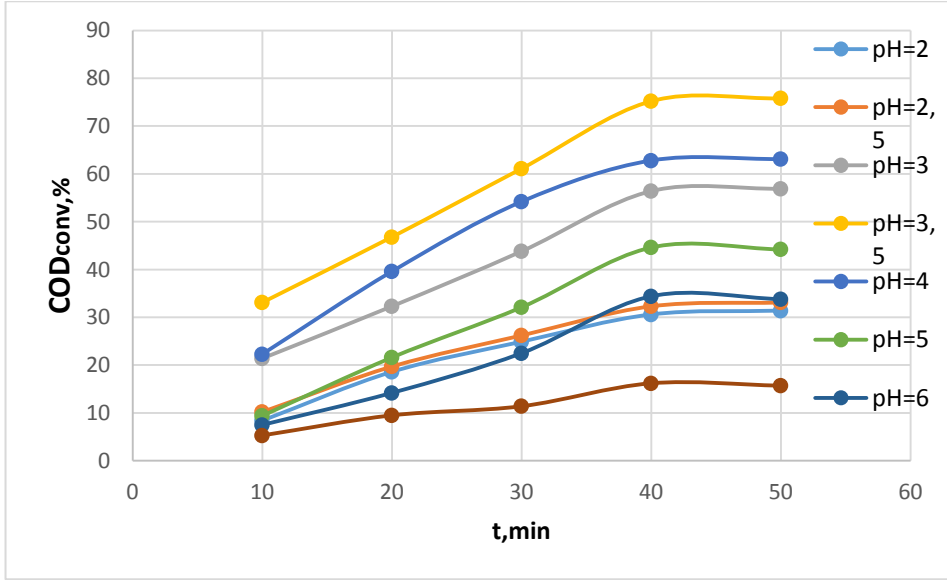
تعد قيمة pH المحلول من التغيرات الهامة التي تلعب دوراً اساسياً في التحكم بعمليات إزالة الملوثات؛ إذ تتحكم قيمة الـ pH بإنتاج جذور الهيدروكسيل OH^{\cdot} وبتشكيل أيونات الحديد [8].

ثم تغيير قيمة pH لهذه المحاليل ضمن المجال $pH= 2-8$ باستخدام محاليل 0.1 M لكل من هيدروكسيد الصوديوم وحمض الكبريت باستخدام الشروط نفسها في التجربة السابقة باستثناء الزمن، وحددت قيم الـ COD وفق العلاقة (1) (انظر الجدول (2)).

الجدول (2): تأثير pH الوسط والزمن في تخفيض قيم COD

pH	2	2.5	3	3.5	4	5	6	8
T(min)	COD _{conv} %							
10	8.4	10.2	21.4	33.1	22.3	9.4	7.5	5.3
20	18.6	19.7	32.3	46.8	39.6	21.6	14.2	9.5
30	24.9	26.2	43.8	61.1	54.2	32.1	22.5	11.4
40	30.6	32.3	56.4	75.2	62.8	44.6	34.4	16.2
50	31.4	33.1	56.9	75.8	63.1	44.2	33.8	15.7

و يوضح الشكل (3) التالي تغيرات الـ COD بدلالة تغير PH الوسط عند $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $:[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Fe}^{+2}] = 16.2$



الشكل (3): تأثير pH الوسط تخفيض COD $\text{H}_2\text{O}_2 / [\text{Fe}^{+2}] = 16.2, T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

يبين الشكل (3) تغير قيم الـ COD بدلالة pH الوسط، ويظهر من هذا الشكل التأثير الواضح لقيمة الـ pH في تخفيض COD، نتيجة تأثير ذلك في تفاعل أيونات الحديد الثنائي Fe^{+2} مع الماء الأوكسجيني H_2O_2 ، و يعزى ذلك لتشكيل المعقد $[\text{Fe}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ الذي يتفاعل ببطء مع الماء الأوكسجيني مقارنة مع المعقد $[\text{Fe}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ ، حيث يمكن ان تحدث عملية حلمة البيروكسيد في الوسط الحمضي بوجود زيادة من H^+ والذي يؤدي بدوره لتشكيل ايون البيروكسون $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ وبالتالي يؤدي لزيادة ثبات البيروكسيد وتناقص فعاليته اتجاه ايونات الحديد Fe^{+2} .

[9-10].

كما يوضح الشكل (3) التناقض الحاد في قيم COD عند قيم $pH > 5$ ، ويمكن ان يعزى ذلك لتشكيل معقدات من هيدروكسيد الحديد وخاصة ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)_3$ ، والذي يعيق التفاعل بين ايونات الحديد Fe^{+2} والماء الاوكسجيني H_2O_2 لتوليد الجذور الحرة $\cdot OH$ التي تقوم بفعل الاكسدة، ومن جهة أخرى فإن ترسب $Fe(OH)_3$ يحفز عملية التفكك التلقائي للماء الاوكسجيني إلى الماء والاكسجين الجزيئي لأن الماء الاوكسجيني لا يكون ثابتاً في الأوساط القلوية وبالتالي إضعاف الفعل المؤكسد له [11].

وعند زيادة قيمة pH الى 8 تتشكل معقدات الحديد $[Fe(OH)_4]$ على شكل قشور عائمة على سطح المحلول، ويمكن أن يترسب الحديد على شكل $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ويؤدي ذلك لتناقص تخفيض COD [12-13].

بالنتيجة نلاحظ أن ازدياد قيمة pH تؤدي لزيادة إزالة COD في الوسط الحمضي حتى $pH=3-4$ وبعد ذلك تتناقص عملية إزالة COD وخاصة الوسط القلوي ويمكن القول إن القيمة الأمثل لـ pH الوسط هي 3.5 وزمن 40min والتي سوف تستخدم في التجارب اللاحقة.

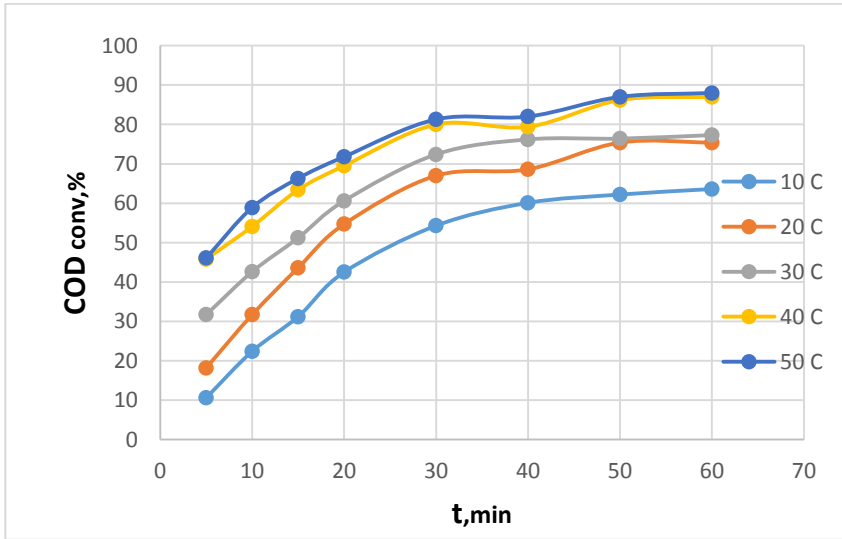
3-4- دراسة تأثير درجة الحرارة على تخفيض قيم COD:

درس تأثير درجة الحرارة ضمن المجال $10-50^{\circ}C$ ، وزمن من 5-60 min ويوضح الجدول (3) النتائج التي تم الحصول عليها:

الجدول (3): تأثير درجة الحرارة على تخفيض COD عند معالجة المياه الملوثة المدروسة بكاشف فنتون

t,min	COD(conv.) %				
درجة الحرارة	10	20	30	40	50
5	10.6	18.2	31.7	45.8	46.1
10	22.4	31.7	42.6	54.1	58.9
15	31.2	43.6	51.2	63.4	66.3
20	42.5	54.7	60.6	69.5	71.8
30	54.3	67	72.4	80	81.3
40	60.1	68.6	76.2	79.4	82
50	62.2	75.4	76.4	86.2	87
60	63.6	75.4	77.3	87	88

والشكل (4) يوضح تغيرات قيم الـ COD بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (4): تأثير درجة الحرارة في تخفيض قيم COD من مياه معاصر الزيتون

لوحظ من الشكل (4):

1. أن درجة الحرارة الأمثل لعملية الازالة هي $30-40^{\circ}\text{C}$ وعند درجات الحرارة المنخفضة تشير قيم COD الى ان العملية لا تتم بشكل كامل خلال الزمن 60 min، فمن أجل درجة الحرارة 10°C بلغت قيمة تخفيض COD بعد 60 min 63.3%.

2. وتزداد قيمة COD الى 75.4% عند درجة الحرارة 20°C و 77.3% عند الدرجة 30°C لتصل الى قيمة عالية 87%، 88% عند درجة الحرارة 40°C ، 50°C على الترتيب.

3. ان قيم COD المرتفعة عند درجات الحرارة العالية 40°C ، 50°C لا تعبر بالضرورة عن فعالية كاشف فنتون، حيث يتفكك الماء الاوكسجيني عند ذلك الى الاوكسجين الجزيئي والماء وينعكس ذلك على ازدياد تخفيض COD و عند هذه الدرجات المرتفعة تكون كمية الجذور الحرة OH^{\cdot} منخفضة وبالتالي يمكن القول ان ارتفاع درجة الحرارة الى ما فوق 50°C يؤدي الى ضعف فعالية تفاعل فنتون وتتوافق هذه النتيجة مع الدراسات المرجعية [15].

5- الاستنتاجات والتوصيات:

- يعمل تفاعل فنتون (H_2O_2 , Fe^{+2}) بكفاءة جيدة لأكسدة المركبات العضوية (الملوثات) الموجودة في المياه الناتجة عن معاصر الزيتون ويؤدي ذلك لانخفاض قيمة COD لهذه المياه بشكل واضح .
- يزداد تخفيض COD من المياه الملوثة بازياد تركيز كل من H_2O_2 و Fe^{+2} وذلك الى حد معين.

- بلغ التخفيض في قيم COD قيمة عظمى عند النسبة $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]=16.2$ ووصلت الى 72,4% عند الدرجة $30\text{ }^\circ\text{C}$ وخلال الزمن 30 min.
 - يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة تخفيض COD، وذلك حتى الدرجة $30-40\text{ }^\circ\text{C}$ وبعد ذلك تحصل عملية التفكك H_2O_2 بشكل أساسي الى الاوكسجين الجزئي والماء ويتناقص تركيز الجذور الحرة المتولدة
 - بلغت القيمة العظمى للتخفيض COD 72.2 عند قيمة $pH= 3.5$.
- نوصي بما يلي:
- تجميع المياه الناتجة عن معاصر الزيتون وتطبيق نتائج هذه الدراسة لإزالة الملوثات
 - تطبيق هذه الدراسة لإزالة الملوثات من المياه الناتجة من مصادر مختلفة مثل الصرف الصحي والمياه الصناعية...الخ.

6- المراجع:

- [1]. Domingues, E., Gomes, J., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R.C., (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by Fenton's process. *Catalysts*, V. 8, N.(12), P. 662.
- [2]. N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, A. Ozer, A, (2004) , review of waste management options in olive oil production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, V. 34 ,P.209–247.
- [3]. Mert, B. K., Yonar, T., Kiliç, M. Y., & Kestioğlu, K. (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 122-128
- [4]. K.I. Hilsabeck, J.L. Meiser, M. Sneha, J.A. Harrison, R.N. Zare, (2019), Nonresonant photons catalyze photodissociation of phenol, *J. Am. Chem. Soc.* V.141, N.2, P.1067–1073
- [5]. Prasse, C, Ford, B, D.K. Nomura, D.L. Sedlak, (2018), Unexpected transformation of dissolved phenols to toxic dicarbonyls by hydroxyl radicals and UV light, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, V. 115 , N.10, P.2311–2316.
- [6] Tony, M.A., Mansour, S.A., (2019), Solar photo-Fenton reagent with nanostructured iron oxide for Bismarck dye oxidation: an Egyptian apparel case study, *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- [7] . Marcoss. Lucas, Jose A. Peres, (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *J. of Hazardous Materials*, ,N. 168, P.1253 -1259
- [8] Tarokh Khodadadi; Eisa slogi; samar reza. Martazavi; Hashmatollah Nourmoradi, (2020). Comparison of advanced oxidation methods of Fenton, uv / Fenton and O31 Fenton in

treatment of municipal wastewater. J. Desalination and water treatment, N.206, P.108-115

[9] Yao Y. J. Xu F.F; S Chen M *et al*,(2010). Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanobabs. Bioresource Technolog ., N. 101, P. 3040 – 3046

[11]. Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, N. 143(1-2), P.128-134.

[12] Ugurlu M; Kule I,(2007). Decolourization and removal of some organie.compounds from olive mille wastewater by advanced oxidation processes and lime treatment . Environmental Science and pollution research., N.14, P. 319-325

[13] . Marcoss. Lucas, Jose A. Peres, (2009). Removal of COD from oliv mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. J.of Hazardous Materials, , N.168, P. 1253 -1259