

التخلص من مياه عصر الزيتون (OMWW) بتحويله (مع تكاثف المكونات الفينولية على السطح ومن دونه) إلى مبادل شاردي مشترك متعدد الوظائف لمعالجة المياه المستخدمة في الصناعة

I- الاضطناع و معالجة المياه الحاوية على الشوارد ذات الأقطار الصغيرة

وريف اليازجي و يحيى وليد البزرة و عدنان ديب

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2008/11/04

قبل للنشر في 2009/05/12

الملخص

اصطنعت ثلاثة مبادلات مشتركة جديدة أولها BZ من البننونييت (البيلون السوري) والزيوليت العماني A والثاني OMWBZ والالثالث OMWBZ-PC بوجود مياه عصر الزيتون (مياه الجفت)، وأجريت دراسة التبادل الحاصل على السطح في المحاليل الحاوية على الشوارد الصغيرة، وحددت العلاقة التي تحكم هذا التبادل فضلاً عن الدراسة البنيوية والتحليلية الحرارية. تم أول مرة التخلص من مياه الجفت الملوثة للبيئة عن طريق تحويلها إلى مبادلات شاردية تشاركية مع الزيوليت العماني A والبيلون السوري. أبدت المبادلات الناتجة فعالية جيدة في حالة الامتزاز التبادلي الشاردي من المحاليل المائية للشوارد الصغيرة القياس. أدى وجود أقل من 1% وزناً من المادة الجافة المكلسة الناتجة عن انتشار OMWW في المبادل أو عن التكاثر المتعدد للفينولات الداخلة في تركيبها إلى زيادة في الفعالية التبادلية بما يقارب 31% من أجل الشوارد ذات الأقطار الصغيرة. درس التحليل الحراري التفاضلي وحصلنا على المنحنيات المميزة لهذه المبادلات، كما أجريت دراسة روتجينية للمبادلات وحصلنا على المخططات المميزة. الكلمات المفتاحية: ماء الجفت OMWW، المبادل الشاردي المصنع من (البننونييت /البيلون السوري/ والزيوليت وماء الجفت)، إزالة ماء الجفت.

Removal of Olive Mill Water Waste (OMWW) by Turning it (Either with Surface Polycondensation of the Phenol Components or without it) into New Multifunctional Co-ion exchangers for Industrial Water Treatment I-Synthesis and Treatment of Water Containing Small Diameter Ions

W. Al-Yazjy ; W. Al-Bizreh and A. Deeb

Department of Chemistry – Faculty of sciences – Damascus University-Syria

Received 04/11/2008

Accepted 12/05/2009

ABSTRACT

Three new co-ionexchangers have been synthesized from Bentonite(Syrian Beyloone), Omani Zeolite A and OMWW as for OMWBZ-PC, OMWBZ whereas OMWW was not used for BZ ion exchanger.

The new ion exchangers have shown good efficiency in terms of ion exchange adsorption from water solutions as for small size cations. The equation that describes the ion exchange process has been derived.

It has been proved that the presence of less than 1% W of the calcinated materials resulting from OMWW and polycondensed phenols of it gave rise to about 31% excess in ion exchanging as for small diameter ions.

Characteristic diagrams of XRD and DTA curves have been received for the co-ion exchangers being studied.

Key words: Olive Mill Water waste (OMWW), Ion exchangers from (Bentonite\Syrian Beyloone\, Zeolite A and OMWW), Removal of OMWW

المقدمة

تحتل النفاية المائية (ماء الجفت المتخلفة عن معاصر الزيتون) اهتماماً كبيراً في بلدان جنوب أوروبا والبلاد العربية المنتجة للزيتون؛ بسبب الضرر الناتج عن مكوناتها وأهمها الفينولات.

وقد أجريت دراسات مختلفة حول هذه النفاية [2,1] وهدف الكثير منها إلى البحث في المحتوى الفينولي [4,3] والأثر البيئي الناتج عن سمية المكونات الفينولية [5]. واستعرضت دراسة قدمها الاتحاد الأوروبي [6] عن معالجة النفايات بتقانات مختلفة ولمعالجة هذه النفاية: فقد لجأ اليونانيون إلى نشرها على التربة المحروثة وفي تحضير بعض خلطات الأسمدة الطبيعية ولجؤوا إلى تبيخيرها في برك ضحلة ومفتوحة، ويستعمل الاسبان هذه الطريقة على نطاق واسع أيضاً، وقام الاسبان واليونان والطيان بنشر هذه النفاية على التربة المحروثة، كذلك استخدم الاسبان طرائق متقدمة مثل التخثير الكهربي والترميد وتفكيك الطبقة الدسمة والحلول العكسي والفلترية الفائقة الدقة والتنقية الكيميائية [7]. كذلك أجريت دراسة سابقة في جامعة دمشق تضمنت معالجة OMWW بالأكسدة المعمقة [8].

هدف البحث و أهميته

يهدف هذا البحث إلى الإسهام في الجهود المبذولة للتخلص من أضرار OMWW البيئية؛ وذلك بتحويلها إلى مادة مفيدة للبيئة والصناعة.

مواد البحث وطرقه

المواد المستخدمة:

بنتنيت خام سوري (البيلون) - من تل حجار حلب - ذو التركيب الكيميائي المبين في (الجدول 1 [12,11,10,9]).

الجدول (1) التركيب الكيميائي للبيلون السوري

MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	F ⁻	Cr ₂ O ₃	Cl ⁻	CaO	Al ₂ O ₃	المكون
8.34	0.438	8.52	0.020	0.044	<0.002	8.22	12.18	W%

L.O.I	TiO ₂	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃	المكون
14.18	1.12	46.38	<0.002	0.082	<0.06	0.150	W%

- زيوليت عماني A (الشركة العمانية للزيوليت) [15,14,13] ذو التركيب الكيميائي المبين في (الجدول 2).

الجدول (2) التركيب الكيميائي للزيوليت العماني A

H ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	المكون
20.63	32.88	17.38	29.24	W%

النفاية المائية المتخلفة عن عصارات الزيتون (تقع المعصرة في منطقة حرسنا -دمشق- وتستخدم الطريقة التقليدية في العصر) والتي تركيبها الكيميائي مشمول بالجدول (3).

الجدول (3) مواصفات نموذج عن مياه الجفت الناتجة عن طريقتي الضغط و الطرد المركزي [8]

المادة	الوحدة	الطريقة التقليدية	الطريقة الحديثة
الأس الهيدروجيني	Ph	5.73-4.73	4.55-5.89
المواد الجافة	g/l	266.00-15.50	161.20-9.50
الكثافة	-	1.09-1.02	1.046-1.007
الزيت Oil	g/l	11.50-0.12	29.80-0.41
الساكرات المرجعة	g/l	67.10-9.70	34.70-1.60
الفينولات المتعددة	g/l	14.30-1.40	7.10-0.40
أورتو دي فينول	g/l	13.30-0.90	6.00-0.30
هيدروكسي تيروزول	mg/l	937-71	426-43
رماد	g/l	42.60-4.00	12.5-0.40
COD	g/l	389.50-42.00	199.20-15.20
نتروجين عضوي	mg/l	1106-154	966-140
فوسفور كلي	mg/l	915-157	485-42
صوديوم	mg/l	285-38	124-18
بوتاسيوم	mg/l	5000-1500	2500-630
كالسيوم	mg/l	408-58	200-47
مغنيزيوم	mg/l	337-90	180-60
حديد	mg/l	86.40-16.40	31.50-8.80
نحاس	mg/l	4.75-1.10	3.42-1.16
زنك	mg/l	6.50-1.60	4.48-1.42
منغنيز	mg/l	8.90-2.16	5.20-0.87
نيكل	mg/l	1.58-0.44	1.44-0.29
كوبالت	mg/l	0.96-0.18	48.00-0.12
رصاص	mg/l	1.85-0.40	0.72-0.35

- NaCl نقي كيميائياً (Merck)

- كلوريد الكالسيوم اللامائي CaCl_2 ، كتلته المولية الغرامية 110.09 (RIEDEL-DE HAEN AG, SEELZE-HANNOVER).
- كبريتات المغنيزيوم المائية $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck).
- مشعر أسود الأيروكروم (Merck)
- مشعر الميروكسيد (Merck)
- محلول موقى NH_4Cl , NH_4OH (M&B, BDH).
- فورم ألدهيد (BDH).
- EDTA (Fluka).
- هيدروكسيد الصوديوم (E.K.A) NaOH
- ماء مقطر أحادي التقطير

الأجهزة و الأدوات المستعملة

أعمدة تبادل، مجفف، فرن ترميد، جهاز سبيكتروفوتومتر (Colorimeter Dr/890)، جهاز UV/Vis Spectrophotometer Model (7800)، جهاز التحليل الحراري التفاضلي ماركة DTG-60H SHIMADZU، جهاز XRD ماركة PW1820، Philips، جهاز امتصاص ذري Atomic absorption GBC 932 AA، حمام مائي، ماصات معايرة، بواتق مع غطاء، أقماع، منخل.

طريقة العمل

تحضير المبادلات الشاردية

1- المبادل الأول OMWBZ-PC:

مزج 100 غ من البيلون الحلبى في كيس من البلاستيك مع 100 غ من الزيوليت العماني A ثم أضيف إليها 100 غ من OMWW ومزج مزجا جيداً وتركت العجينة إلى اليوم التالي حيث لوحظ أنها أصبحت أكثر تماسكاً، قيست درجة حرارة العجينة فكانت 31.3 م° أضيف بعد ذلك 4 مل من الأمونيا المركزة 36% و 2 مل من الفورم ألدهيد وتم مزج المجموعة الناتجة حتى التجانس حيث لوحظ أنها اتخذت قواماً قريباً من البلاستيك ومع استمرار عملية المزج لوحظ ارتفاع في درجة حرارة العجينة حتى 34.4 م° مما يدل على حصول تفاعل ناشر للحرارة داخل العجينة، ثم جرى بعد ذلك تسخين العجينة الناتجة في حمام مائي درجة حرارته بين 50-60 م° مدة 40 دقيقة مع العجن كل عشر دقائق، تركت العجينة حتى اليوم التالي حيث جرت عملية التحبيب إلى حبيبات بقياس 0.5-1 ملم، ومن ثم جففت الحبيبات ببطء في الهواء وفي درجة حرارة الغرفة، وزنت 100 غ من الحبيبات الجافة ووضعت في الفرن في درجة الحرارة 400 م° مدة 4 ساعات، ثم وزنت

الحبيبات الباردة في اليوم التالي فكان وزنها 90 غ. وضع 2 غ من المبادل في 20 مل في محلول 3N NaCl مدة 24 ساعة في الظل في درجة حرارة الغرفة، حيث حصلنا على المبادل الصوديومي الذي غسل جيدا بالماء المقطر وجفف ثم حفظ لاختبار فعاليته في إزالة عسرة المياه.

2- المبادل الثاني OMWBZ:

مزج 100 غ من البيلون الحليبي مع 100 غ من الزيوليت العماني A مزجاً جيداً في كيس بلاستيكي ثم أضيف إلى المزيج 100 غ من OMWW، وبعد المزج الجيد تركت الجملة الناتجة إلى اليوم التالي، ثم انتقلنا مباشرة إلى عملية التحبيب وتجفيف الحبيبات الناتجة في الظل في درجة حرارة الغرفة.

أخذ 100 غ من الحبيبات الناتجة ووضعت في أسطوانة مغلقة ثم سخنت في فرن عند درجة حرارة 400 م مدة 4 ساعات، وكان وزن الناتج بعد التبريد 83 غ.

3- المبادل الثالث BZ:

مزج 100 غ من البيلون الحليبي و 100 غ من الزيوليت العماني A مع 100 غ من الماء المقطر في كيس بلاستيكي، حيث عجننا المكونات جيدا وتركت إلى اليوم الثاني ثم أجري عليها عملية التحبيب والتجفيف في الظل في درجة حرارة الغرفة.

أخذ 90 غ من الحبيبات الجافة ووضعت في الاسطوانة المغلقة وتم التسخين في الفرن بدرجة حرارة 400 م مدة أربع ساعات، وبعد التبريد كان الوزن 86 غ. تم الحصول على المبادل الصوديومي بنقع 10 غ من الحبيبات الناتجة في محلول كلوريد الصوديوم 3N NaCl مدة 24 ساعة ثم الغسل والتجفيف في الظل في درجة حرارة الغرفة.

القياسات

حضّر الماء القاسي المستخدم في اختبار أداء المبادلات الشاردية بحل 2 غ $CaCl_2$ (M=110.99) + 2 غ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ في الماء المقطر وإتمام الحجم إلى 1 لتر. وضع بعد ذلك 1 غ من المبادل الشاردي على سرير من الصوف الزجاجي في عمود التبادل الذي مساحته مقطعه 1 سم²، وتم تعيين محتوى الماء من شوارد الكالسيوم والمغنزيوم على الشكل الآتي:

قيست القساوة الابتدائية الكلية، والكالسيومية والمغنزيومية [17,16] ثم مررت قطفات من هذه المياه القاسية على المبادل حجم كل قطفة 50 مل وقيست القساوة الكلية بمعايرة 5 مل من كل قطفة بمحلول EDTA 0.01 M بعد إضافة 1 مل من المحلول الموقفي المحضر من (54 غ من كلوريد الأمونيوم البلوري في 440 مل محلول الأمونيا كثافته

0.91 ثم يمدد المحلول إلى 1 لتر بالماء المقطر) مع 0.05-0.1 غ من مشعر أسود الأريوكروم T إلى العينة المفحوصة.

تم تعيين محتوى شوارد Ca^{+2} بالطريقة ذاتها باستبدال المشعر السابق بمشعر الميروكسيد، وإضافة محلول NaOH عوضاً عن المحلول الموقى للوصول إلى pH (12-13).

جرت القياسات بدرجة حرارة الغرفة وعند سرعة تدفق قدرها $1.6 \text{ سم}^3 / \text{سم}^3$ 75.3 ثا $(10^{-1} * 83 \text{ ثا}^{-1})$ ، بحيث ينقط الماء العسر على المبادل، وتقاس قساوة الماء العسر الخارج من عمود التبادل إلى أن يتساوى تركيز Ca^{+2} و Mg^{+2} فيه مع مثيلهما في الماء الداخل إلى عمود التبادل. وعند ذلك تحسب سعة امتصاص المبادل.

يعاد تنشيط المبادل المدروس بعد كل قياس بغمره بمحلول كلوريد الصوديوم 3N بنسبة 20/g سم³ مدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة.

النتائج

اختبار أداء المبادلات في إزالة قساوة المياه

أجري التبادل كما هو موضح في الفقرة (2-القياسات) وحسبت ساعات التبادل بعد حساب حجم الـ EDTA اللازم للمعايرة كما هو وارد في (الجدول 4,5,6).

الجدول (4) الساعات التبادلية للمبادلات المدروسة الجديدة مع شوارد Ca^{+2} و Mg^{+2} بعد كل تنشيط

ميلي مكافئ غرامي

100 غرام

BZ	OMWBZ-PC	OMWBZ	توصيف المبادل رقم التنشيط
210.57	234.54	238.39	أساسي
150.00	193.50	180.36	منشط للمرة (1)
165.91	161.04	180.18	منشط للمرة (2)
162.83	177.71	171.43	منشط للمرة (3)
163.57	150.89	198.57	منشط للمرة (4)
182.24	220.71	162.50	منشط للمرة (5)
171.60	202.61	207.54	منشط للمرة (6)
162.00	194.64	196.16	منشط للمرة (7)
167.80	183.92	206.29	منشط للمرة (8)
136.00	187.20	169.64	منشط للمرة (9)
136.00	160.08	165.00	منشط للمرة (10)

الجدول (5) السعات التبادلية للمبادلات المدروسة الجديدة مع شوارد Ca^{+2} بعد كل تنشيط
ميلي مكافئ غرامى
100 غرام

BZ	OMWBZ-PC	OMWBZ	توصيف المبادل رقم التنشيط
206.85	184.29	201.79	أساسى
133.93	167.86	135.71	منشط للمرة (1)
134.98	126.86	155.89	منشط للمرة (2)
123.36	142.29	139.29	منشط للمرة (3)
125.00	125.00	154.82	منشط للمرة (4)
141.36	171.07	141.07	منشط للمرة (5)
150.80	155.21	162.46	منشط للمرة (6)
129.20	152.86	153.89	منشط للمرة (7)
120.80	143.52	160.36	منشط للمرة (8)
109.00	150.80	130.64	منشط للمرة (9)
110.00	132.00	147.60	منشط للمرة (10)

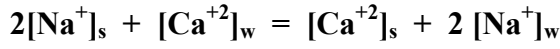
الجدول (6) السعات التبادلية للمبادلات المدروسة الجديدة مع شوارد Mg^{+2} بعد كل تنشيط
ميلي مكافئ غرامى
100 غرام

BZ	OMWBZ-PC	OMWBZ	توصيف المبادل رقم التنشيط
3.72	50.25	36.61	أساسى
16.07	25.64	44.64	منشط للمرة (1)
30.93	34.18	24.29	منشط للمرة (2)
39.47	35.43	32.14	منشط للمرة (3)
38.57	25.89	43.75	منشط للمرة (4)
40.88	49.64	21.43	منشط للمرة (5)
20.80	47.39	45.07	منشط للمرة (6)
32.80	41.78	42.27	منشط للمرة (7)
47.00	40.40	45.93	منشط للمرة (8)
27.00	36.40	39.00	منشط للمرة (9)
26.00	28.08	17.40	منشط للمرة (10)

حساب ثابت توازن تفاعل التبادل الشاردي

وسعة التبادل العظمى على سطوح المبادلات المحضرة

يجري تفاعل التبادل بين شوارد الصوديوم الموجودة على سطح المبادل وشوارد الكالسيوم والمغنزيوم الموجودة في المحلول حسب المعادلة الآتية بشكلها المبسط:



ومن ثم تكون عبارة ثابت التوازن كما يأتي:

$$K_T = \frac{[\text{Ca}^{+2}]_s [\text{Na}^+]_w^2}{[\text{Na}^+]_s^2 [\text{Ca}^{+2}]_w} = \frac{S_1 C_2^2}{S_2^2 C_1} \quad (1)$$

حيث:

$C_1 = [\text{Ca}^{+2}]_w$: تركيز الكالسيوم الموجودة في المحلول عند حصول التوازن.

$S_1 = [\text{Ca}^{+2}]_s$: تركيز شوارد الكالسيوم والمغنزيوم المتوضعة على سطح المبادل الموجود في لتر عند التوازن (تركيز Ca^{+2} قبل وضع المبادل فيه ناقصاً). $(C_1 = [\text{Ca}^{+2}]_w)$.

$S_2 = [\text{Na}^+]_s$: تركيز شوارد الصوديوم القابلة للتبادل والمتبقية على سطح المبادل الموجود في لتر من المحلول عند التوازن.

$C_2 = [\text{Na}^+]_w$: تركيز شوارد الصوديوم الموجودة في المحلول عند التوازن بحيث يكون $2[\text{Ca}^{+2}]_s = [\text{Na}^+]_w$.

وقد تم تعيين التراكيز التوازنية بالطريقة الراكدة في درجات الحرارة 50,40,30 م° (الجدول 7,8,9,10 و11).

الجدول (7) التراكيز التوازنية لشوارد Na^+ و $(\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2})$ في المحلول على المبادل

(OMWBZ) في الدرجة 30م°

$C_1 S_2 / C_2^2$	$1/S_2$ (ميلي) مول/لتر ⁻¹	$\frac{S_2^2}{S_1}$ مول/لتر	$\frac{C_2^2}{C_1}$ مول/لتر	S_2 ميلي مول/لتر	C_2 ميلي مول/لتر	S_1 ميلي مول/لتر	C_1 مول/لتر	حجم EDTA اللائم لمعايير 5 مل من المحاليل بعد المعالجة	$[\text{Ca}^{+2}]$ للمحاليل الأساسية ميلي مول/لتر	حجم EDTA اللائم لمعايير 5 مل من المحاليل الأساسية
0.0247	0.0042	2.604	9.680	239.360	44.000	22.000	0.200	0.1	22.2	11.1
0.0203	0.0049	1.081	10.140	205.360	78.000	39.000	0.600	0.3	39.6	19.8
0.0941	0.0065	0.371	1.643	154.560	128.800	64.400	10.100	5.05	74.5	37.25
0.1468	0.0067	0.330	1.015	148.960	134.400	67.200	17.800	8.9	85	42.5
0.1826	0.0073	0.255	0.749	136.760	146.600	73.300	28.700	14.35	102	51

الجدول (8) التراكيز التوازنية لشوارد Na^+ و (Ca^{+2}, Mg^{+2}) في المحلول على المبادل OMWBZ-PC في الدرجة 30م

$\frac{C_1 S_2}{C_2}$	$\frac{1}{S_2}$ (ميلي) مول/لتر ⁻¹	$\frac{S_2^2}{S_1}$ مول/لتر	$\frac{C_2^2}{C_1}$ مول/لتر	S_2 ميلي مول/لتر	C_2 ميلي مول/لتر	S_1 ميلي مول/لتر	C_1 ميلي مول/لتر	حجم EDTA اللازم لمعايير 5 من المحاليل بعد المعالجة	$[Ca^{+2}]$ للمحاليل الأساسية ميلي مول/لتر	حجم EDTA اللازم لمعايير 5 من المحاليل الأساسية
0.0238	0.0043	2.416	9.680	230.560	44.000	22.000	0.200	0.100	22.200	11.100
0.0331	0.0051	1.009	5.960	197.360	77.200	38.600	1.000	0.500	39.600	19.800
0.0800	0.0069	0.320	1.803	144.360	130.200	65.100	9.400	4.700	74.500	37.250
0.1810	0.0069	0.330	0.805	145.760	128.800	64.400	20.600	10.300	85.000	42.500
0.2069	0.0075	0.250	0.643	132.960	141.600	70.800	31.200	15.600	102.000	51.000

الجدول (9) التراكيز التوازنية لشوارد Na^+ و (Ca^{+2}, Mg^{+2}) في المحلول على المبادل (BZ) في الدرجة 30م

$\frac{C_1 S_2}{C_2}$	$\frac{1}{S_2}$ (ميلي) مول/لتر ⁻¹	$\frac{S_2^2}{S_1}$ مول/لتر	$\frac{C_2^2}{C_1}$ مول/لتر	S_2 ميلي مول/لتر	C_2 ميلي مول/لتر	S_1 ميلي مول/لتر	C_1 ميلي مول/لتر	حجم EDTA اللازم لمعايير 5 من المحاليل بعد المعالجة	$[Ca^{+2}]$ للمحاليل الأساسية ميلي مول/لتر	حجم EDTA اللازم لمعايير 5 من المحاليل الأساسية
0.0098	0.00523	1.656	19.536	191.320	44.200	22.100	0.100	0.050	22.200	11.100
0.0266	0.00632	0.649	5.960	158.320	77.200	38.600	1.000	0.500	39.600	19.800
0.0872	0.00902	0.197	1.273	110.920	124.600	62.300	12.200	6.100	74.500	37.250
0.1152	0.00962	0.164	0.902	103.920	131.600	65.800	19.200	9.600	85.000	42.500
0.1177	0.01127	0.107	0.754	88.720	146.800	73.400	28.600	14.300	102.000	51.000

تعيين ثابت التوازن الكيميائي وسعة التبادل الأعظمية

تعين سعة التبادل الأعظمية من مجموع تركيز شوارد الصوديوم $S_2 = [Na^+]_s$ على سطح المبادل وشوارد الكالسيوم والمغنيزيوم $S_1 = [Ca^{+2}]_s$ عند التوازن [18] أي أن:

$$S_m = 2S_1 + S_2 \quad (2)$$

ومن العلاقة (1) نجد أن:

$$S_1 = \frac{K_T \cdot S_2^2 \cdot C_1}{C_2^2}$$

وبتعويضها في العلاقة (2) والترتيب نحصل على ما يأتي:

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_m} + \frac{2K_T \cdot C_1 \cdot S_2}{S_m \cdot C_2^2}$$

وبرسم الخط البياني بين $\frac{1}{S_2}$ و $\frac{C_1 S_2}{C_2^2}$ نحصل على خط مستقيم ميله $\frac{2K_T}{S_m}$ ومن

تقاطع مع محور العينات نحصل على $\frac{1}{S_m}$. منهما يحسب ثابت التوازن K وسعة

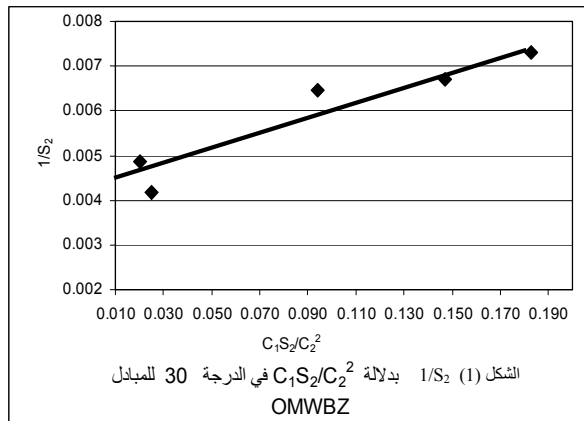
التبادل العظمى S_m في درجة الحرارة المعطاة الأشكال (1-9).

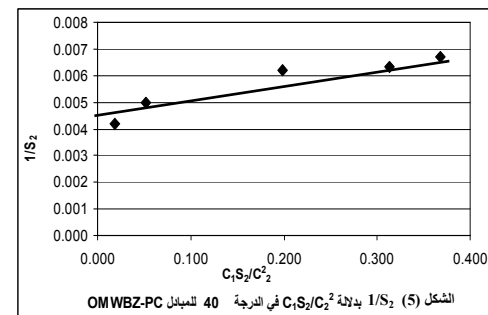
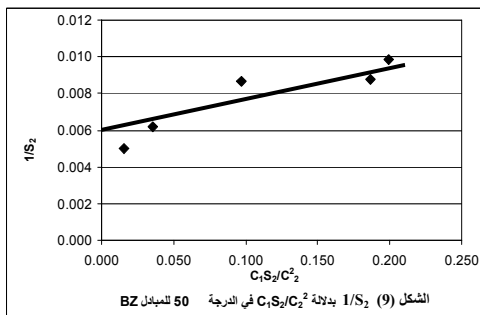
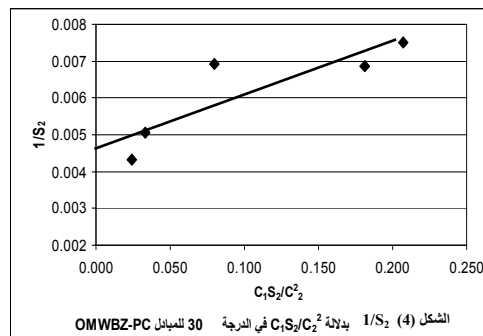
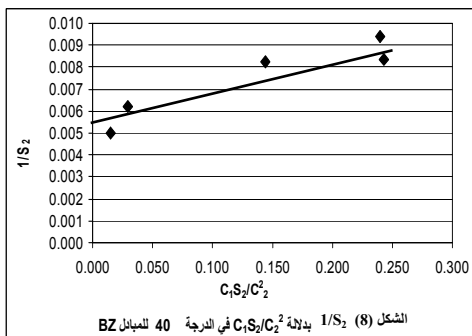
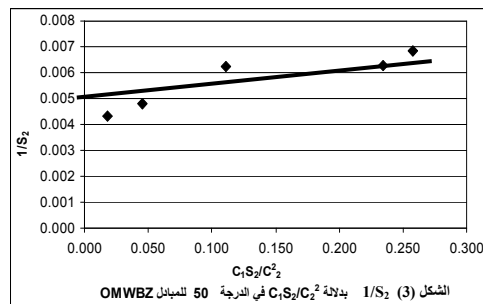
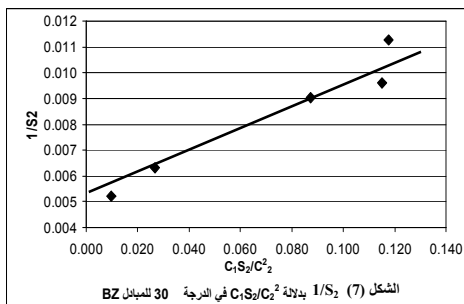
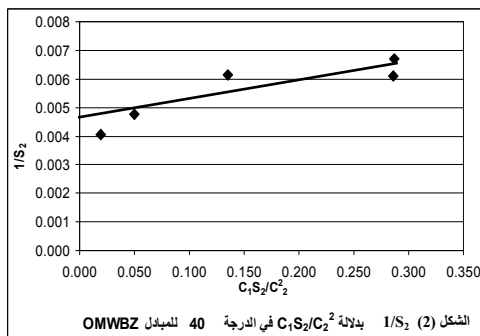
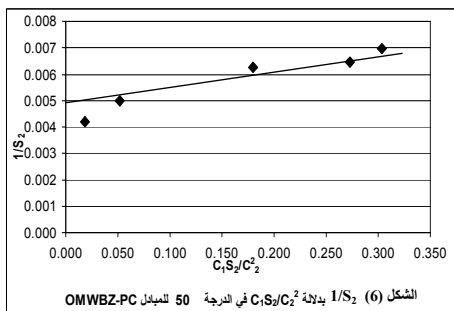
الجدول (10) التراكيز التوازنية لشوارد Na^+ و (Ca^{+2}, Mg^{+2}) في المحلول على المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) في الدرجة 40م

OMWBZ					المبادل
0.0067	0.0061	0.0061	0.0048	0.0040	$1/S_2$
0.2870	0.2860	0.1354	0.0497	0.0189	C_1S_2/C_2^2
OMWBZ-PC					المبادل
0.0067	0.0063	0.0062	0.0050	0.0042	$1/S_2$
0.3675	0.3128	0.1990	0.0516	0.0182	C_1S_2/C_2^2
BZ					المبادل
0.0094	0.0083	0.0082	0.0062	0.0050	$1/S_2$
0.2400	0.2434	0.1440	0.0289	0.0152	C_1S_2/C_2^2

الجدول (11) التراكيز التوازنية لشوارد Na^+ و (Ca^{+2}, Mg^{+2}) في المحلول على المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) في الدرجة 50م

OMWBZ					المبادل
0.0069	0.0063	0.0063	0.0048	0.0040	$1/S_2$
0.2575	0.2342	0.1109	0.0456	0.0382	C_1S_2/C_2^2
OMWBZ-PC					المبادل
0.0070	0.0065	0.0063	0.0050	0.0042	$1/S_2$
0.3032	0.2730	0.1798	0.0516	0.0182	C_1S_2/C_2^2
BZ					المبادل
0.0098	0.0088	0.0087	0.0062	0.0050	$1/S_2$
0.1994	0.1864	0.0969	0.0352	0.0152	C_1S_2/C_2^2

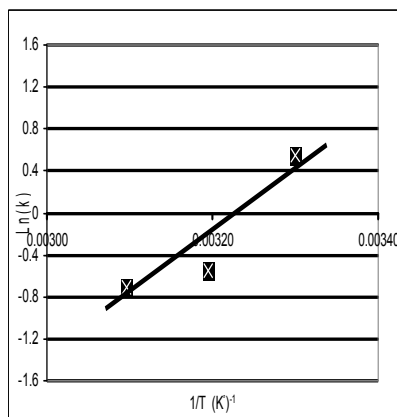




تعيين الأبعاد الترموديناميكية للمبادلات

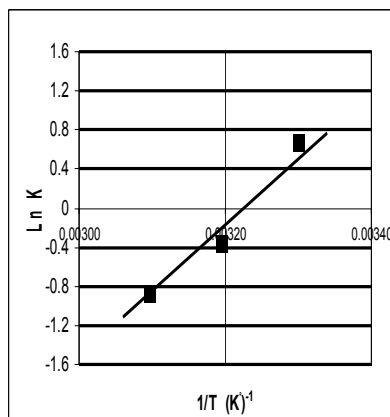
OMWBZ, OMWBZ-PC, BZ

حسب ثابت التوازن و سعة التبادل الأعظمية في درجات الحرارة المعطاة و برسم الخط البياني $\ln K = f(1/T)$ للمبادلات المبتكرة عند درجات الحرارة (50-40-30) C تم حساب الميل ومنه ΔH^0 ، ويمكن حساب تغيرات الطاقة الحرة القياسية من قيم ثابت التوازن عند درجات الحرارة المطبقة وفقاً لعلاقة فانست هوف الآتية: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ وكذلك يمكن حساب الأنتروبية من العلاقة $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ ونبين نتائج ذلك في الأشكال (10، 11، 12) والجدول (14,13,12).



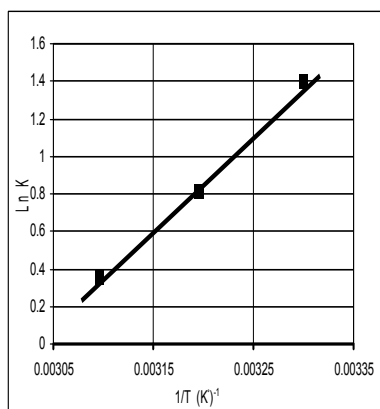
الشكل (11)

OMWBZ-PC بدلالة $1/T$ للمبادل $\ln K$



الشكل (10)

OMWBZ بدلالة $1/T$ للمبادل $\ln K$



الشكل (12) بدلالة $1/T$ للمبادل $\ln K$

الجدول (12) حساب ΔS° , ΔH° , ΔG° لتفاعل التبادل للمبادل OMWBZ

ΔS° J/K.mol	ΔH° (J/mol)	ΔG° (J/mole)	Ln K	T(K)
-11.597	-3609.590	-95.694	0.665	303
-11.702	-3609.590	53.254	-0.358	313
-11.586	-3609.590	132.516	-0.864	323

الجدول (13) حساب ΔS_o , ΔH_o , ΔG_o لتفاعل التبادل للمبادل OMWBZ-PC

ΔS° J/K.mol	ΔH° (J/mol)	ΔG° (J/mole)	Ln K	T(K)
-9.143	-2849.676	-79.399	0.552	303
-9.363	-2849.676	80.815	-0.544	313
-9.157	-2849.676	107.860	-0.703	323

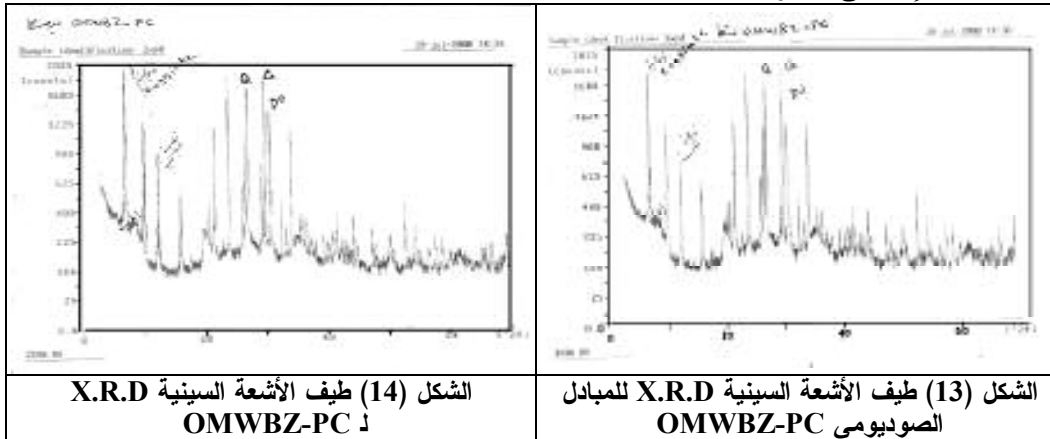
الجدول (14) حساب ΔS_o , ΔH_o , ΔG_o لتفاعل التبادل للمبادل BZ

ΔS° J/K.mol	ΔH° (J/mol)	ΔG° (J/mole)	Ln K	T(K)
-7.799	-2564.708	-201.515	1.400	303
-7.804	-2564.708	-122.047	0.821	313
-7.767	-2564.708	-56.010	0.365	323

الدراسة الروتجينية X.R.D

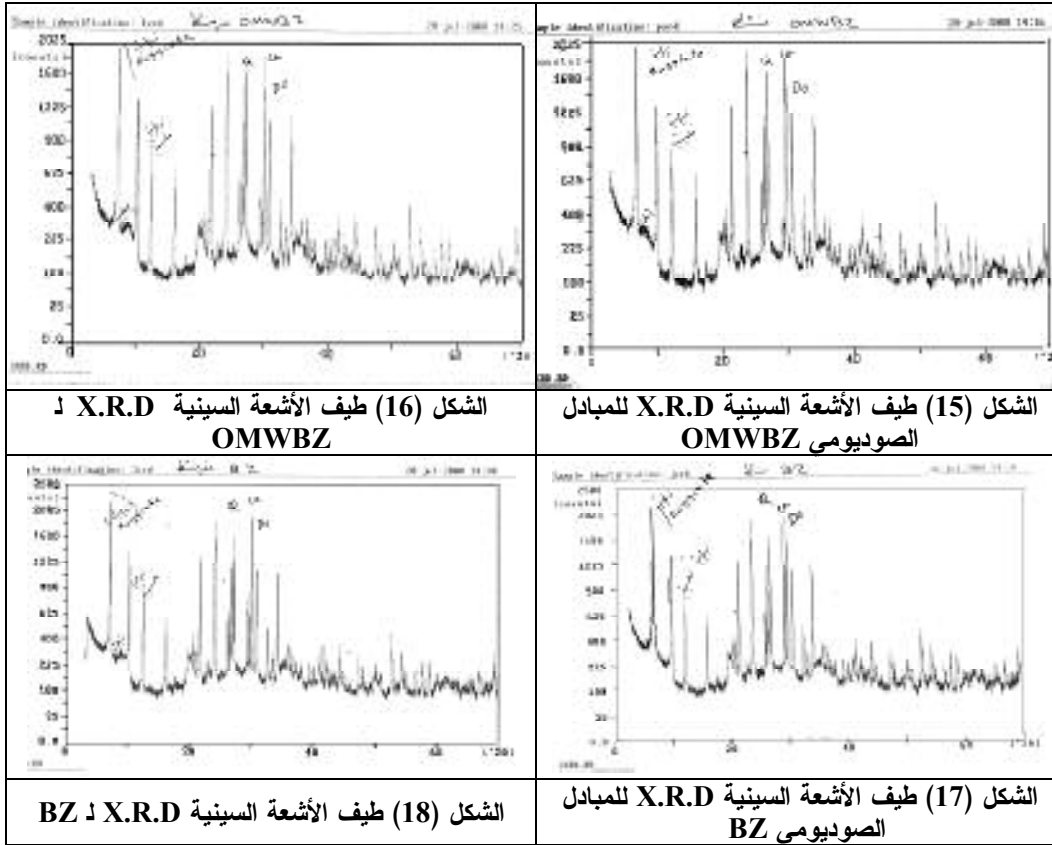
- حصلنا على مخططات مميزة للانعراج بالأشعة السينية الأشكال (13-18)
- لوحظت القمم العائدة إلى الزيوليت والأخرى العائدة إلى الكوارتز والكالسيت والدولوميت بحيث حصلنا على منحنى مميز لـ 50% زيوليت و 50% بنتونيت لا يختلف عن المنحنيين الآخرين، ونضيف إلى ذلك ما يأتي:

- لم يؤثر وجود نواتج التكليس في البنية البلورية
- لم تؤثر عملية التنشيط في البنية البلورية
- إن البنى البلورية متشابهة جميعاً



الشكل (14) طيف الأشعة السينية X.R.D لـ OMWBZ-PC

الشكل (13) طيف الأشعة السينية X.R.D للمبادل الصوديومي OMWBZ-PC



دراسة التحليل الحراري التفاضلي

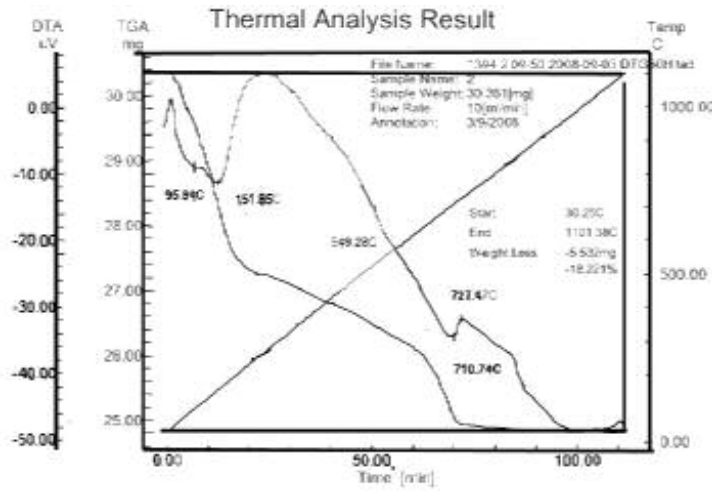
لاحظنا من دراسة منحنيات TGA و TDA ما يأتي:

- وجود فعّلين ماصين للحرارة بالنسبة لـ BZ عند الدرجة 93.29 م° والدرجة 149.85 م° مما يدل على وجود زيادة من الماء الفيزيائي في هذه الدرجة من الحرارة، كما تبين من دراسة منحنى TGA فاقداً بالوزن مقداره 5.13% عند الفعل المتعلق بدرجة الحرارة 93.29 م° وفاقداً قدره 6.12% عند الدرجة 149.85 م° بفرق قدره 0.99% مع فاقداً نهائيّاً بالوزن قدره 17.992%.

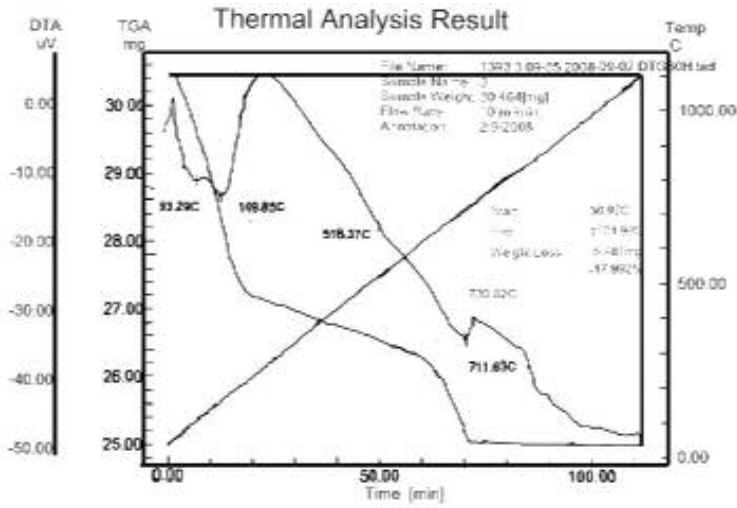
- وجود فعلين ماصين للحرارة بالنسبة ل OMWBZ عند الدرجة 96.70 م° والدرجة 153.81 م° مما يدل على وجود زيادة من الماء الفيزيائي في هذه الدرجة من الحرارة، كما تبين من دراسة منحنى TGA فاقداً بالوزن مقداره 4.76% عند الفعل المتعلق بدرجة الحرارة 96.70 م° وفاقداً قدره 5.5% عند الدرجة 153.81 م° بفرق قدره 0.74% مع فاقده نهائي بالوزن قدره -17.765%.

- وجود فعلين ماصين للحرارة بالنسبة ل OMWBZ-PC عند الدرجة 95.84 م° والدرجة 151.85 م° مما يدل على وجود زيادة من الماء الفيزيائي في هذه الدرجة من الحرارة، كما لاحظنا من دراسة منحنى TGA فاقداً بالوزن مقداره 4.87% عند الفعل المتعلق بدرجة الحرارة 95.84 م° وفاقداً قدره 5.79% عند الدرجة 151.85 م° بفرق قدره 0.92% مع فاقده نهائي بالوزن قدره -18.22%.

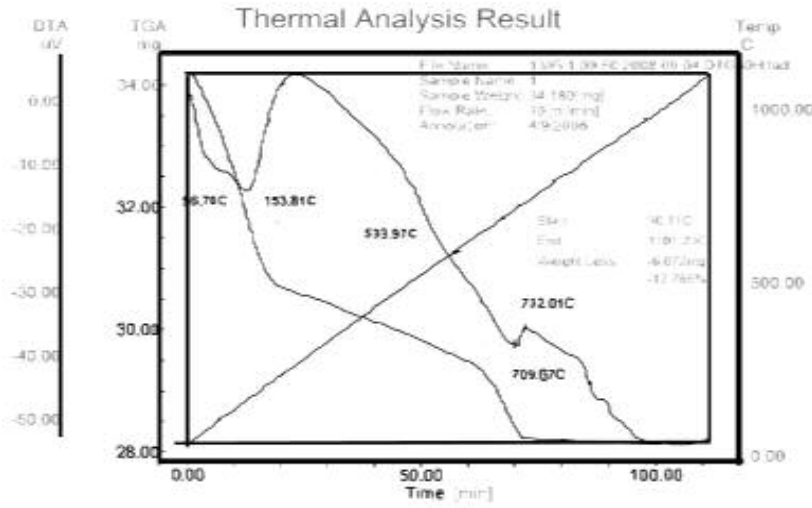
وقد ركزنا على دراسة الفعل الماص للحرارة في مجال درجات الحرارة المنخفضة لأن التجارب المجراة على هذه المحضرات كانت في درجات الحرارة العادية و لم نتجاوز الدرجة 50 م°، كما أننا لم نسخن إلى أعلى من الدرجة 400 م° الأشكال (19-21).



الشكل (19) التحليل الحراري التفاضلي ل OMWBZ-PC



الشكل (20) التحليل الحراري التفاضلي لـ BZ



الشكل (21) التحليل الحراري التفاضلي لـ OMWBZ

مناقشة النتائج

1- عند حساب ثابت التوازن وسعة التبادل العظمى كما هو وارد في الجدول (15) فإن ماء الجفت (OMWW) قد أضاف مقداراً محسوساً من الفعالية التبادلية مقدارها 31% و 29% بالنسبة للمبادلين OMWBZ، OMWBZ-PC، وعلى الترتيب. وعلى الرغم من تقارب فعالية المبادلين الأخيرين إلا أن فعالية OMWBZ-PC أكثر ثباتاً بقليل من حالة OMWBZ.

الجدول (15) قيم K و S_m والفرق $\Delta S_m = S_m - (S_m)_{BZ}$ في درجة الحرارة الاعتيادية

المبادل	K	S_m (ميلي مكافئ غرام/100 غ)	$\Delta S_m = S_m - (S_m)_{BZ}$ (ميلي مكافئ غرام/100 غ)
BZ	4.056	188.00	0
OMWBZ	1.944	222.2	34.20
OMWBZ-PC	1.736	219.78	31.78

ولتفسير هذه الزيادة بالفعالية قمنا بتبخير 500 غ من OMWW نتجت كتلة لزجة سميكة مقدارها 27.66 غ ويتسخن 5/1 هذه الكتلة في الدرجة 120م حتى ثبات الوزن أصبح وزن الناتج 4.407 غ، وبالتكليس بمعزل عن الهواء بالدرجة 400 م مدة 4 ساعات أصبحت الكتلة 1.606 غ وهي الكمية الموجودة في 100 غ مبادلاً أي أن نصفها تقريباً هو الذي سبب الزيادة ΔS_m ومقدارها 34.2 (ميلي مكافئ غرام/100 غ) أي أنها شكلت 31% من فعالية المبادل الكلية.

ومن ناحية أخرى قمنا بإضافة 50 مل من الأمونيا المركزة و 20 مل فورم ألدهيد إلى 500 غ من OMWW وإجراء عملية التكاثف (PC) عليها ثم التجفيف وحصلنا على كتلة مقدارها 25.75 غ، ولدى تسخين الكتلة العائدة لـ 5/1 هذه الكمية في الدرجة 120م حتى ثبات الوزن حيث لوحظ انتفاخ ثابت وكان الناتج 3.146 غ. وبالتكليس هذه الكتلة في الدرجة 400 م مدة 4 ساعات حصلنا على كتلة مقدارها 1.034 غ، وهذه الكتلة هي المسؤولة عن الزيادة في الفعالية التبادلية وقدرها $\Delta S_m = 31.78$ ميلي مكافئ غرام/100 غرام، أي أنها شكلت 29% من الفعالية التبادلية الكلية، ونعتقد بأن التكاثف الحاصل هو الذي أعطى الثبات والاستقرار النسبي لـ OMWBZ-PC بالمقارنة مع MOWBZ إذ سبب مزيداً من المسامية في بنية المبادل على الرغم من تقارب ΔS_m للمبادلين. ويمكن أن يعزى انخفاض قيم الكتلة المتخلفة عن تبخير 500 مل من المادة في هذه الحالة إلى الماء المتشكل نتيجة عملية التكاثف ثم تبخره فيما بعد.

2- يلاحظ من الجداول (6,5,4) أن انتقائية شوارد الكالسيوم على المبادلات المبتكرة أكبر منها بالنسبة لشوارد المغنزيوم ونعتقد أن هذا عائد إلى صغر قطر شاردة المغنزيوم

ملاعمة لبنيّة المبادلات الثلاثة. (d=0.77 A°) بالمقارنة مع شاردة الكالسيوم (d=0.98A) حيث يبدو أن الكالسيوم أكثر

3- لدى مقارنة فعالية المنتجات المصنعة مع فعالية الشكل الصوديومي للزيوليت A وجدنا تقارباً بين هذه الفعاليات (200) ميلي مكافئ غرامي/100 غرام لجميع هذه الفعاليات، يضاف إلى ذلك ميزة مهمة هي أن صفة عدم تجانس المراكز التبادلية والامتزازية تعطي المبادلات (OMWBZ, OMWBZ-PC, BZ) ميزات سطحية إضافية بسبب تركيبها وسوف نعرض هذه الصفات في نشرة لاحقة.

الاستنتاجات

- حضرنا مبادلات أيونية مشتركة جديدة متعددة الوظائف مصنعة من (الزيوليت العماني، البنتونيت السوري، ماء الجفت OMWW) عن طريق البلورة (التكاثف الفينولي على السطح) المبادل OMWBZ-PC، ومن دونها المبادل OMWBZ، ثم حضرنا المبادل BZ (زيوليت +بنتونيت) وحده.
- قمنا باختبار فعالية هذه المبادلات في المياه الحاوية على شوارد Ca^{+2} و Mg^{+2} عن طريق إجراء القياسات بالطريقة الديناميكية والراكدة، ولاحظنا أن انتقائية Ca^{+2} أعلى منها في حالة Mg^{+2} وهذا عائد لأنصاف أقطار هذه الشوارد.
- حسبنا الزيادة في السعة التبادلية الأعظمية لهذه المبادلات، فتبين لنا أن وجود OMWW أدى إلى زيادة في الفعالية التبادلية تقدر بـ 30% تقريباً بالنسبة إلى 1% من المادة الجافة لـ OMWW حيث أجرينا تفاعل التكاثف على المادة الجافة وحدها.
- تقترب فعالية هذه المبادلات مع المبادل المماثل وهو الزيوليت العماني في مزيج مع البنتونيت (الغضار) أي BZ.
- درسنا التحليل الحراري التفاضلي لهذه المبادلات فوجدنا فعلاً ماصاً للحرارة عند درجتى حرارة قريبتين من 94م° و 150م°.
- أمكن تحضير مبادل حبيبي جيد BZ بربط الزيوليت الاصطناعي A الصعب التحبيب بالبيبلون الحبيبي.
- أجرينا دراسة روتنجينية ولاحظنا القمم العالية التي تميز مكونات البنتونيت و الزيوليت.
- حسبنا الثوابت الترموديناميكية للمبادلات الثلاثة.

المراجع REFERENCES

1. Anonymous, Food and agriculture organization of the United Nations, Online under URL: www.fao.org [last Access on 23.03.2005].
2. Anonymous, International Olive Oil Council, Online under URL: www.internationaloliveoil.org [last Access on 23.03.2005]
3. Mulinacci, N., Polyphenolic Content in Olive Oil Waste Waters and Related Olive Samples, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1005–1009, (2001).
4. Luisa, C. Davies, André, M. Vilhena, Júlio, M. Novais and Susete Martins-Dias ,Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis ,Centre of Biological and Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa,Portugal. Vol. 55. page(3, 233-241),(2004).
5. Fiorentino, A., Environmental effects caused by olive oil mill wastewaters: Toxicity comparison of low-molecular-weight phenol components, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, part 51, 1005 – 1009, (2003)
6. Igor Kobek, Waste Treatment- TDC-OLIVE project, Framework Program of the European Union
http://www.tdcolive.net/documents/booklet/D14k_Waste_Treatment_V1.0.pdf
7. ANONYMOUS: Project INASOOP - Integrated Approach to Sustainable Olive Oil and Table Olive Production (COLL-CT-2003-500467) - Report on Relevant Olive Oil and Table Olives Production Techniques and Technologies, Pages: 20, (2004)
8. هاشم، شهير. المنجد، محمد علي، قره بيت، فرانسوا. حقي، عامر. (2004). معالجة المياه الصناعية الناتجة عن معاصر الزيتون باستخدام تقانات الأكسدة المتقدمة المحفزة ضوئياً و بوجود أنصاف النواقل، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة دمشق، 2004.
9. Bizreh, Y. W. *Damascus University Journal*, Vol 18, N 5, part (2) P 7-38, (1989).
10. Hamwee, N. M.Sc. Thesis P.29-39 Supervised by Prof. Y. W. Bizreh, Damascus University, (1996).
11. Shaheen Abeer, M.Sc. Thesis P.47-52 Supervised by Prof. Y. W. Bizreh, Damascus University (2001).
12. Abudullah, Suzan, M.Sc. Thesis P.39-74 Supervised by Prof. Y. W. Bizreh, Damascus University, Faculty of sciences, (2003).
13. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves-Structure, Chemistry and Use*, Wiley Interscience, New York. (1974).
14. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, New York: Wiley. (1979). Cited in Rompp, *Chemie Lexikon*, Band 6,9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1992)
15. Allen, H.E., Cho, S. H., Neubecker, T. A. (1983). Ion exchange and hydrolysis of type A Zeolite in natural water. *Water Res.* 17, (1871- 1879).
16. "Method for sampling and analysis of water and wastewater", Ministry of State for Environmental Affairs, Egypt, part 1, P 21-25, (1999)
17. Ledore, S. Clescert; Arnold, E. Greenberg; Andrew, D. Eaton; *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, SMWW 1000_3000, C 2340, P 180-185, (1999).
18. Vozbutskaya, A. E. *Chimia Pochvi. Mosco*,(Vishiya Shkola), P154, (1968).