

إزالة الفينول من المحاليل المائية باستخدام الكربون المُنشَّط المصنَّع من مادة التمز

د. محمد غفر *

د. هناء سلمان **

د. حسام الركاد ***

م. كرم حداد ****

(تاريخ الإيداع 28 / 8 / 2022 – تاريخ النشر 15 / 2 / 2023)

□ ملخّص □

تم تصنيع الكربون المُنشَّط من نوى الزيتون (التمز)، وهي المادة الأساسية في مخلفات صناعة الزيتون، عن طريق المعالجة الكيميائية باستخدام حمض الفوسفور (H_3PO_4) بتركيز (80%)، ثم المعالجة الحرارية عند الدرجة (500 °C) لمدة ساعتين. استُخدم الكربون المُنشَّط الناتج كطور صلب لإزالة الفينول من المحاليل المُحضرة مخبرياً، كما دُرست الشروط المثلى لعملية الإزالة. بينت النتائج أن الشروط اللازمة للوصول إلى أعلى كمية إزالة هي كالتالي: زمن خلط الطورين (180) دقيقة، الحجم الحبيبي ضمن المجال ($V_s < 300 \mu m$)، الأس الهيدروجيني (pH=5-8)، تركيز الطور الصلب (0.2 g) لكل (25 ml)، كما بينت النتائج أن الامتزاز في هذه الدراسة يتبع نموذج لانغموير وبمعامل ارتباط ($R^2=0.99$) وبكمية امتزاز عظمى بلغت ($q_{max}=71.074 \text{ mg/g}$). الكلمات المفتاحية: مخلفات الزيتون، الكربون المُنشَّط، تنشيط كيميائي، زمن خلط الطورين، الحجم الحبيبي، امتزاز، فينول.

*أستاذ مساعد - المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية، moghafar@gmail.com .

**أستاذ مساعد - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين- اللاذقية- سورية، hanaksalman@gmail.com .

***مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين- اللاذقية- سورية، Huss7782@gmail.com .

****طالب دراسات عليا(دكتوراه)-قسم الكيمياء البيئية- المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين- اللاذقية-

سورية، karamhaddad28@gmail.com.

Phenol removal using activated carbon manufactured from olive stone

Dr. Mohamed Ghafar *

Dr. Hana Salman **

Husam Al-Rakkad ***

Eng.Karam Haddad ****

(Received 28/8/2022.Accepted 15/2/2023)

□ABSTRACT □

Activated carbon was generated from olive, the main material in olive industry waste, by chemical treatment starting with phosphorous acid (H_3PO_4) at a concentration (80%), then heat treatment at (500 °C) for two hours. The activated carbon was used as a solid phase to remove phenol from the laboratory solutions. The optimal conditions for the removal : Equilibrium time (180) min, particle size within range ($V_s < 300 \mu m$), (pH=5-8), activated carbon concentration (0.2 g per 25 ml), and the results showed that the adsorption in this study follows the Langmuir model with a correlation coefficient ($R^2=0.99$) and a maximum adsorption amount of ($q_{max}=71.8 \text{ mg/g}$).

Key words : Olive industry, activated carbon, chemical activation, equilibrium time, particle size, adsorption, phenol.

* Associate Professor, Higher Institute for Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia, Syria, moghafar@gmail.com.

** Associate Professor - Faculty of Civil Engineering – Tishreen University, Lattakia, Syria, hanaksalman@gmail.com.

*** Associate Professor, Department of chemistry, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria, Huss7782@gmail.com.

**** postgraduate student (PHD), dep. Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen Univ, Lattakia, Syria, karamhaddad28@gmail.com.

مقدمة:

يعد الامتزاز طريقة فعالة لتخفيض تركيز الملوثات المنحلة في المياه الصناعية، وهذا دفع باتجاه إيجاد تقانات امتزاز بجودة أفضل وتكلفة أقل لمعالجة هذا النوع من المياه لتخفيض سميتها. يكون الامتزاز غالباً مرحلة ثالثة في معالجة المياه الصناعية بعد المعالجة الأولية والثانوية لإزالة جزء من المواد العضوية واللاعضوية المتبقية كون أن تنقية الأوساط السائلة بالامتزاز تتميز عن غيرها من طرائق المعالجة بما يلي:

- يمكن إزالة الملوثات العضوية واللاعضوية على حد سواء حتى بالتركيز المنخفضة.
- تعتبر طريقة سهلة وأمنة نسبياً.
- يمكن استخدام طريقة الخلط المستقل لكل عينة أو طريقة الجريان المستمر عبر أعمدة الوسط الثابت.
- لا تتشكل الحمأة، كما يمكن إعادة تنشيط الطور الصلب واستخدامه مرة أخرى [١].

تُستخدم المركبات الفينولية في العديد من العمليات الصناعية منها تكرير البترول وتصنيع البوليمرات، مع العلم أنّ المركبات الفينولية تؤثر بشكل خطير على كل من صحة الإنسان والبيئة بسبب طبيعتها السامة على الرغم من قيمتها التجارية العالية، وبالتالي لابدّ من إزالة الملوثات الفينولية من نواتج العمليات الصناعية قبل طرحها إلى البيئة [٢]، وهذا ما يعتبر أولوية في الاتحاد الأوروبي ووكالة حماية البيئة الأمريكية، وتستخدم عدة طرائق لتنقية الأوساط المائية من هذه الملوثات، مثل التحلل الميكروبي، الامتزاز، الأكسدة الكيميائية، المذيبات ويمكن استخدام الاستخلاص والتناضح العكسي لإزالة الفينولات ومركباتها، كما يمكن استخدام الكربون المنشط في عمليات التنقية ويعتبر من أهم المواد المازة التجارية ذات السطح النوعي الكبير، والمسامية الدقيقة العالية، ويمكن إنتاج الكربون المنشط من مواد مختلفة مثل الفحم، الخشب، مخلفات صناعة الزيتون والنفايات الزراعية [3].

استُخدمت العديد من التقانات لتصنيع الكربون المنشط من مخلفات صناعة الزيتون ومن مواد خام أخرى تضمنت طرائق فيزيائية وأخرى كيميائية. إذ تعتمد الطريقة الفيزيائية على مبدأ عام وهو الأكسدة الجافة، حيث تمر العينة بمرحلتين أساسيتين:

- **الكربنة:** وهي عملية الحصول على الفحم من المادة الخام عند معالجتها ضمن مجال درجة الحرارة ($400-850^{\circ}\text{C}$)، يتم من خلالها إعادة ترتيب ذرات الكربون للحصول على البنية الغرافيتية وتخفيض المحتوى المتغير من العناصر غير الكربونية خاصة الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين، والتي تنطلق على شكل غازات وقطران نتيجة الانحلال الحراري للسولوز واللغنين للحصول على أعلى محتوى من الكربون الثابت الذي يعتبر وجوده الشرط الأساسي لنجاح عملية التنشيط. تُنتج هذه العملية هيكلًا كربونيًا يتكون من صفائح حلقة يملك مسامية أولية يتم زيادتها خلال عملية التنشيط.

- **التنشيط:** يعتمد على مبدأ الأكسدة البخارية التي تتكون من ثلاث مراحل: الأكسدة، الانحلال الحراري والتنشيط بالبخر، يُستخدم في الأكسدة مزيج من الهواء وغاز الأزوت بنسبة ٥٠/٥٠، وبعد مرحلة الانحلال الحراري يستبدل بمزيج من بخار الماء وأزوت بنفس النسبة وتكون درجة حرارة التنشيط بين ($600-900^{\circ}\text{C}$) [٤]. أما الطريقة الكيميائية فتعتمد على مبدأ الأكسدة الرطبة التي تُستخدَم للمواد الخام الحاوية على السيلولوز مثل الخشب والبذور. إذ تُستخدَم مواد كيميائية مثل ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$) في عملية التنشيط عند درجات حرارة عالية، حيث تُسبَع المادة الخام بالمادة المجففة والمؤكسدة، تعتمد المدة الزمنية لهذه العملية على المادة المستخدمة في التنشيط، بالإضافة لطبيعة المادة المنشطة. تقع درجة حرارة التنشيط ضمن المجال ($400-900^{\circ}\text{C}$)،

حيث يتحلل السيلولوز ويتم الحصول على الكربون المُنشَّط بالغسل المتكرر. إنَّ الهدف الأساسي من استخدام المادة المُجفِّفة هو منع تشكل البيتومين وزيادة محتوى الكربون المُنشَّط وزيادة مساميته ممَّا يؤدي لزيادة مساحة السطح النوعي. بالمقارنة مع الطريقة الفيزيائية، تحدث الكربنة والتنشيط في آن معاً وهذا يساهم في تخفيض التكلفة المادية للتخصير كونه يتم بمرحلة واحدة ويعطي كفاءة كربونية أعلى. من عيوب هذه الطريقة: الحاجة لعمليات الغسل المتكررة التي تستهلك كمية أكبر من المياه المقطَّرة وهذا يترافق مع كميات من المياه الملوثة الناتجة عن عملية الغسل. تستخدم مواد كيميائية مختلفة في عملية التنشيط تمتلك تفاعلات مختلفة وبالتالي تؤثر على سلوك الامتزاز. يمكن استخدام مواد قلوية مثل: هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، كلوريد الكالسيوم (CaCl₂) وكربونات البوتاسيوم (K₂CO₃)، أو مواد حمضية مثل حمض الفوسفور (H₃PO₄) وحمض الكبريت (H₂SO₄) والأملاح المعدنية الوسيطة مثل (ZnCl₂) وغيرها [٥].

أهداف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى تصنيع الكربون المُنشَّط انطلاقاً من مخلفات صناعة الزيتون (التمز) عن طريق معالجته كيميائياً وفيزيائياً (حرارياً)، ثم استخدامه في إزالة الفينول من المحاليل المحضرة مخبرياً وذلك بعد تحديد الشروط المثلى لعملية الإزالة: زمن خلط الطورين، الحجم الحبيبي، pH المحلول، كتلة الكربون المُنشَّط، ومن ثم تحديد نموذج الامتزاز.

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يهدف إلى إزالة ملوث عضوي (الفينول) باستخدام الكربون المُنشَّط المصنع من مخلفات صناعة الزيتون، الأمر الذي يساهم في الاستفادة من نفاية صناعة أساسية واستخدامها في إزالة نفاية ناتجة عن صناعات مختلفة، ومنها صناعة النفط والغاز وهذا تطبيق مباشر لمبدأ أساسي في الإيكولوجيا الصناعية.

طرائق البحث ومواده:

● **تصنيع الكربون المُنشَّط:** تم تجفيف التمز ثم طحنه ونخله بمقياس (1-2 mm)، ثم غُسل بالماء المغلي والبارد عدة مرات حتى تمام التنظيف للتخلص من مختلف الشوائب. حُصِر محلول حمض الفوسفور بتركيز (80 %) وتم خلطه مع التمز المغسول عند درجة حرارة (85 °C) لمدة ٤ ساعات، ثم رُشَّح المزيج بورق الترشيح العادي. تم الانتقال إلى المرحلة الثانية والمتمثلة بعملية الكربنة عند درجة حرارة (500 °C) بمعدل ارتفاع (3 °C/min) لدرجة الحرارة باستخدام تيار من الأزوت بمعدل (200 ml/min) ولمدة ساعتين. تم تبريد الكربون بنفس الشروط وصولاً إلى درجة حرارة الغرفة، وغسل بالماء المقطر حتى الوصول إلى قيمة (pH=6) للماء الناتج عن الغسل، ومن ثم جُفِّف الكربون عند درجة حرارة (105 °C) [٦].

● توصيف الكربون المُنشَّط: وذلك من خلال:

● **قياس نقطة الشحنة الصفرية:** تم تحضير عدة عينات من الماء المقطر بحجم (50 ml) وضُبطت قيم الـ (pH) لكل منها باستخدام محلول 0.1M من HCl ومحلول 0.1M من NaOH ضمن المجال (-1.5-11.5)، وتم وزن كمية (0.5 g) من الكربون المُنشَّط ووضعها ضمن العينات السابقة، واستمر التحريك لمدة (٤٨ ساعة). قيست قيمة الأس الهيدروجيني النهائية (pH_f) ورسم المنحني البياني المعبر عن تغير (pH_f)

بدلالة (pH_i) كما يوضح الشكل (١) ونقطة التقاطع مع الخط المستقيم (pH_i) تعبر عن قيمة الـ (pH) التي يكون عندها سطح الكربون بدون شحنة [7,8].

• **مساحة السطح بطريقة أزرق الميثيلين (MB):** ويمكن تسميته بالسطح المتقبل لأزرق الميثيلين، تم وزن (0.1g) من الكربون المُنَشَّط ووضع في محلول أزرق الميثيلين بتركيز مختلفة، استمر التحريك لمدة ٢٤ ساعة عند درجة حرارة المخبر (25°C) حتى الوصول لحالة التوازن. قيس التركيز المتبقي لأزرق الميثيلين بواسطة جهاز (UV-Spectrophotometer) نوع (Shimadzu -1700) عند طول الموجة (λ=665 nm). حُسِبَت الكمية العظمى المُمتَزَّة من أزرق الميثيلين على أساس عدد الملي غرامات المُمتَزَّة على غرام واحد من الكربون المُنَشَّط، وحسبت مساحة السطح النوعي وفقاً للقانون:

$$S_{MB} = \frac{N_g * A_{MB} * N * 10^{-20}}{M}$$

(S_{MB}): مساحة السطح النوعي مقدرة بوحدة (10⁻³.km².kg⁻¹) ، (N_g) : عدد جزيئات أزرق الميثيلين المُمتَزَّة (Kg.Kg⁻¹). (A_{MB}) : المساحة التي يشغلها جزيء واحد من أزرق الميثيلين (197.2 A⁰) ، (N) : عدد أفوغدرو (6.02*10²³ mol⁻¹) ، (M) : الوزن الجزيئي لأزرق الميثيلين (373.9 g.mol⁻¹)

• **حساب مساحة السطح المتقبل للفينول:** $S_{phenol} = X_m * N_A * A_m * 10^2$

(X_m): سعة الطبقة الأحادية مقدرة (mmol/gr) ، (q_{max}) كمية الإزالة العظمى (mg/g) ، (M): الوزن الجزيئي للفينول (94.1 g/mol) ، (A_m): المساحة التي يشغلها جزيء واحد من الفينول (43.2 A⁰) [١١-٩-٨].

• **طيف (IR):** تم قياس طيف (IR) للكربون المُنَشَّط قبل إزالة الفينول وبعده بواسطة جهاز نوع (Jasco FT/IR-460 plus).

• **تحديد الشروط المثلى للامتزاز:** استخدمت كمية من الكربون المُنَشَّط في عمليات الإزالة مع حجم (25ml) من الطور السائل الحاوي على الفينول. أجريت تجارب الإزالة بدرجة حرارة المخبر، وحركت العينات باستخدام الخلاط الكهربائي الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة، والذي يتسع لثلاثين عينة معاً، ويعتمد على مبدأ تدوير العينات من أجل تعزيز عملية التماس وإتاحة أكبر فرصة للتماس بين الطورين. رُشِّحت العينات للحصول على طور سائل نقي باستخدام قمع بوخنر وفلتر ترشيح من نوع (ALBET diameter pore =) (0.45 mm) وقيس التركيز المتبقي من الفينول ضمن المحلول بجهاز (UV-Spectrophotometer) من نوع (Shimadzu UV-1700) والموجود ضمن مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة عند طول موجة (λ_{max}=270 nm) [١١]. حسبت كمية ونسبة الإزالة اعتماداً على المعادلتين الآتيتين:

$$q = C_i - C_f * \frac{V}{m} \quad R\% = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

حيث: C_i: التركيز البدائي للفينول. (mg/L) . C_f: التركيز النهائي للفينول. (mg/L).

V : حجم الطور السائل (L) . m: كتلة الطور الصلب (gr) . q: الكمية المُمتَزَّة (mg/g)

علماً بأن الكمية المُمتَزَّة ونسبة الإزالة تعتمد على كمية الفينول المتواجدة في الحجم (25 ml)، تمَّت دراسة الشروط التالية واختيار الأمثل منها:

١. **تحديد زمن التوازن:** من أجل تركيز بدائي للفينول (33,79.76,106,153 ppm) تم أخذ عينات

بحجم (25 ml) وأضيف لكل عينة كتلة مقدارها (0.1 g) كربون فعال وخالط الطوران باستخدام الخلاط الكهربائي

الدوراني بسرعة دوران (50 rpm) وبأزمنة مختلفة انطلاقاً من (1 min) وحتى (6 hour)، وتم ترشيح المحلول وقياس تركيز الفينول المتبقي فيه.

٢. تأثير الحجم الحبيبي: طحن الكربون المُنشَّط باستخدام هاون البورسلان وتم نخل الكمية المطحونة باستخدام المنخل الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة من نوع (Glenamer Serial No: 10031115 -) بقياسات مختلفة من أجل الحصول على أحجام حبيبية مختلفة وبعد الانتهاء تم الحصول على ستة أحجام حبيبية وهي موضحة في الجدول (١) تم تحديد عدد العينات الكلي بـ (٢٤) عينة حيث تم تكرار التجربة بالتركيز البدائية (23.25, 49.75, 106.43, 149.43 mg/g) باستخدام حجم قدره (25 ml) من محلول الفينول وتم وزن (0.1 gr) من كل حجم حبيبي و توزيع هذه الأوزان على أنابيب الاختبار.

الجدول (1) الأحجام الحبيبية المستخدمة في عملية امتزاز الفينول بواسطة الكربون المُنشَّط

٦	٥	4	٣	٢	١
(1-2)mm	(500µm-1mm)	(300-500) µm	(100-250) µm	(53-100) µm	(<53) µm

٣. تأثير pH الوسط: درس تأثير تغير (pH) محلول الفينول وفق القيم الموضحة في الجدول (٢) على عملية الامتزاز عند ثلاثة تراكيز (53, 101, 144 ppm). ضُبِطت قيم الـ (pH) لكل منها باستخدام محلول 0.1M HCl ومحلول 0.1M NaOH وقيست التراكيز بعد الامتزاز عند كل قيمة لـ (pH).

الجدول (٢) تغير قيم pH عينات الفينول

pH _{i1}	pH _{i2}	pH _{i3}	pH _{i4}	pH _{i5}	pH _{i6}	pH _{i7}
1.53	3.5	5.09	6.03	7.33	9.17	11.42

٤. تأثير كتلة الكربون: يبين الجدول (٣) كتلة الكربون المستخدمة في كل تجربة عند التراكيز (53, 101, 144 ppm).

الجدول (3) كتلة الكربون المُنشَّط

Sample	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠
M(g)	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	٠.١	٠.٢	٠.٣	٠.٤	٠.٥

٥. تأثير التركيز البدائي للفينول وتحديد نموذج الإزالة: يوضح الجدول (٤) قيم التركيز البدائي للفينول المستخدمة لتحديد نموذج الامتزاز:

الجدول (4) قيم التركيز البدائي للفينول لتحديد نموذج الامتزاز

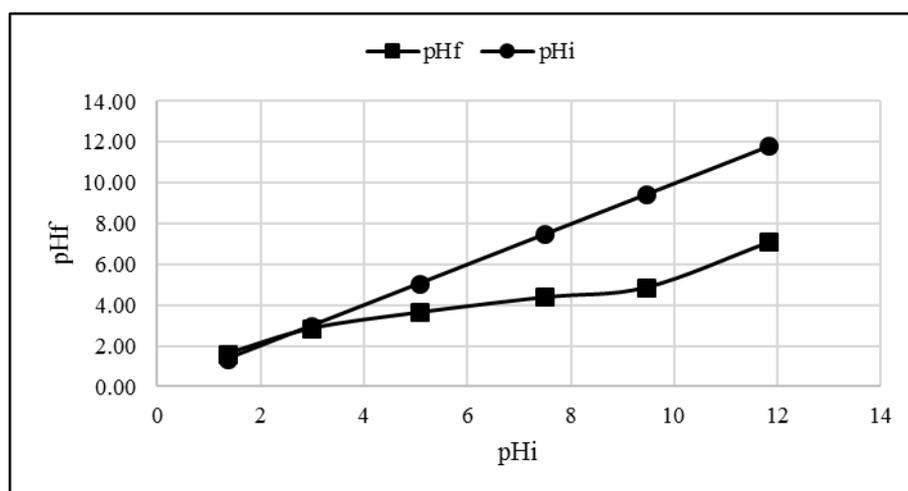
Sample	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨
Ci (ppm)	١٠	٥٠	٧٥	١٠٠	٢٠٠	٣٠٠	٤٠٠	٥٠٠
Sample	٩	١٠	١١	١٢	١٣	١٤	١٥	
Ci (ppm)	٦٠٠	٧٠٠	٨٠٠	٩٠٠	١٠٠٠	٢٠٠٠	٣٠٠٠	

حُضِرَت المحاليل المخبرية للفينول وفق التراكيز السابقة وحسبت نسبة والكمية المُمتَزَّة، ورسم المنحني البياني المعبر عن العلاقة بين تركيز التوازن (C_e) للفينول والكمية المُمتَزَّة.

النتائج والمناقشة:

• توصيف الكربون المُنشَّط:

١. قياس نقطة الشحنة الصفرية: يظهر الشكل (١) العلاقة بين قيمة الأس الهيدروجيني البدائية (pH_i) وقيمة الأس الهيدروجيني النهائية (pH_f)، بإسقاط نقطة تقاطع المنحني الأول ($pH_i - pH_f$) مع المنحني الثاني ($pH_i - pH_f$) يتبين أنَّ القيمة ($pH=3$) تدل على القيمة التي يأخذ سطح الكربون المُنشَّط الشحنة الموجبة قبلها والشحنة السالبة بعدها وهذا يتطابق مع دراسات سابقة [9,10]

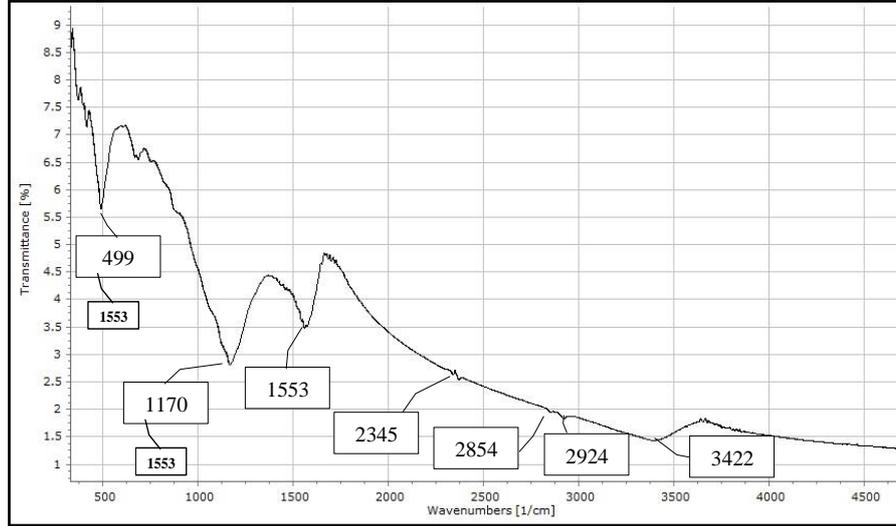


الشكل (1) تغير (pHf) بدلالة (pHi) وتحديد النقطة (PZC)

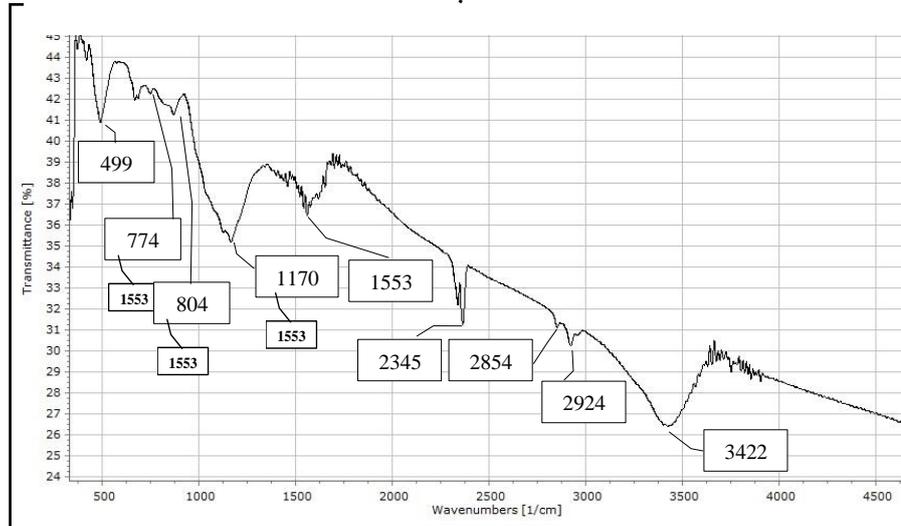
٢. مساحة السطح المتقبل لأزرق الميثيلين (MB): بإجراء التجربة وُجد أن كمية الامتزاز العظمى لأزرق الميثيلين على سطح الكربون المنشط ($q_{max}=63.882 \text{ mg/g}$) وبالتعويض بالقانون تكون مساحة السطح النوعي ($S_{MB}=203 \text{ m}^2/\text{g}$)

٣. طيف (IR): يلاحظ من الشكل (٢) وجود القمم التالية قبل الامتزاز: 3422 cm^{-1} اهتزاز تمدد لزمرة الهيدروكسيل ($-OH$)، 1553 cm^{-1} تشير إلى الحموض الكربوكسيلية أو مجموعة اللاكتون، 1170 cm^{-1} اهتزاز تمدد للزمرة ($-CO$) في المركبات الحلقية غير المتجانسة، 2854 cm^{-1} اهتزاز تمدد متماثل للزمرة ($-CH_2$)، 2354 cm^{-1} الرابطة ($C=C$)، 494 cm^{-1} تشير إلى وجود شاردة الفوسفات نتيجة المعالجة الكيميائية بحمض الفوسفور. أما بعد الامتزاز فيوضح الشكل (٣) ازدياد النفاذية للقمم السابقة وظهور قمم

جديدة تدل على امتزاز الفينول على سطح الكربون المُنشَّط وهذه القمم هي: (٨٩٤) انحناء الرابطة (C-H) في مجموعة الألكينات، cm^{-1} (٢٩٢٤) - cm^{-1} (٨٧٤) اهتزاز تمدد للرابطة (C-H) تظهر بشكل واضح جداً مقارنة بما قبل الامتزاز، cm^{-1} (٨٠٤) - cm^{-1} (٧٧٤) منطقة بصمة خاصة بالمركبات العطرية أحادية الاستبدال [11-15].



الشكل (2) طيف IR للكربون قبل امتزاز الفينول

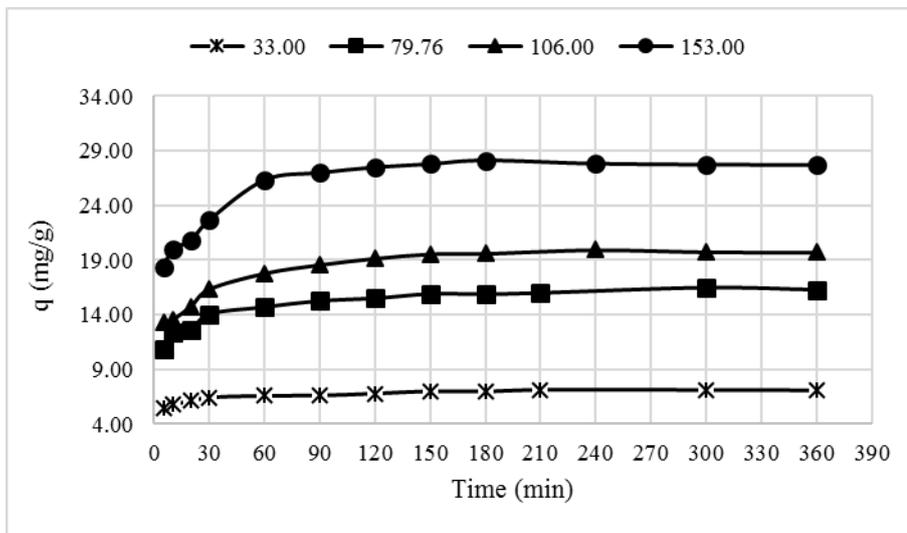


الشكل (3) طيف IR للكربون بعد امتزاز الفينول

• تحديد الشروط المثلى للامتزاز:

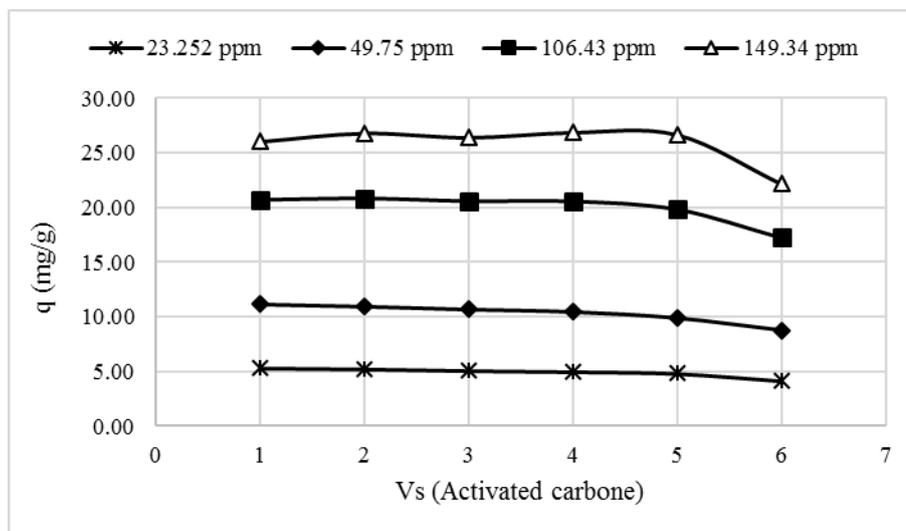
١. تحديد زمن التوازن: بعد قياس التركيز المتبقي من الفينول في العينات حُسِبَت الكمية المُمتزَّة ورُسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغير الكمية المُمتزَّة بدلالة زمن التوازن كما يبين الشكل (٤)، ويلاحظ أن الكمية المُمتزَّة تزداد مع الزمن حتى تبلغ القيم (6.98, 15.87, 19.6) دقيقة بعد ذلك تبقى ثابتة عند 28.13 mg/g لكل تركيز بدائي لفينول على الترتيب بعد زمن قدره (١٨٠) دقيقة بعدها نلاحظ ثبات

نسبي في الكمية المُمْتَرَّة، لذا تم اعتبار هذا الزمن هو زمن التوازن وقد أُجريت كافة التجارب اللاحقة عند هذا الزمن.

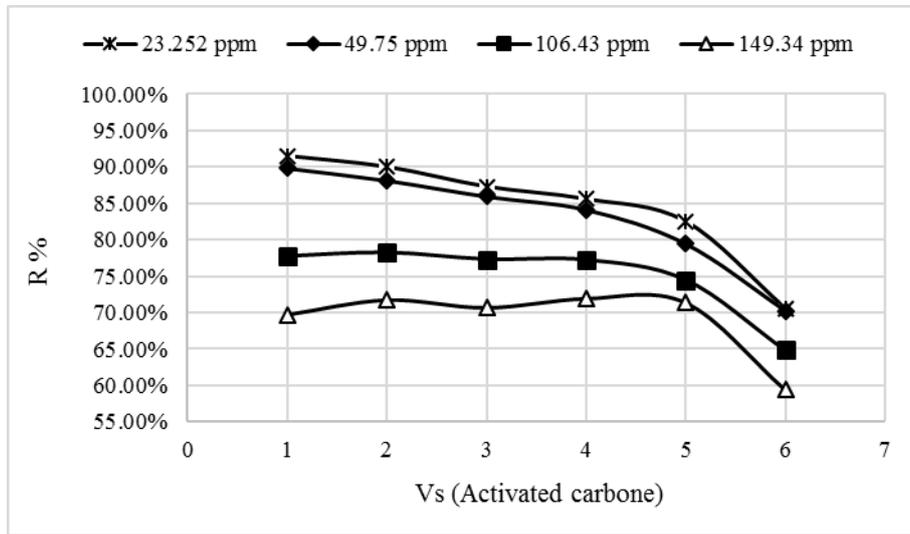


الشكل (4) تغير الكمية المُمْتَرَّة للفينول مع تغير زمن التوازن

٣. تأثير الحجم الحبيبي: حُدِّد زمن التوازن (180 min) اعتماداً على التجربة السابقة حيث أن زمن التوازن يبدأ من لحظة إضافة الطور الصلب للطور السائل، وضعت الأنابيب بالخلاط الكهربائي بسرعة دوران (50 rpm). بعد الانتهاء من عملية الخلط حسب الوقت المحدد، رشحت كل عينة باستخدام قمع بوخنر عن طريق الفلاتر المناسبة وأجريت عملية التحليل باستخدام جهاز (Spectrophotometer) رسم المنحني البياني للعلاقة بين تغير الكمية المُمْتَرَّة بدلالة الحجم الحبيبي كما يبين الشكلين (5,6) حيث يلاحظ من أن الحجم الحبيبي ($V_s < 300 \mu m$) تكون عنده قيمة كمية ونسبة الإزالة أفضل ما يمكن، ويعزى ذلك لكون الزيادة في الحجم الحبيبي تؤدي لتناقص مساحة السطح النوعي للطور الصلب المستخدم وهذا ما يوضحه الشكل (٧) حيث يبين تغير السطح النوعي بتغير الحجم الحبيبي لنفس الكتلة من الكربون المُنَشَّط. اعتمد الحجم الحبيبي ضمن المجال ($V_s < 300 \mu m$) في التجارب اللاحقة [٣].



الشكل (5) تغير الكمية المُمْتَرَّة للفينول بدلالة تغير الحجم الحبيبي للكربون المُنَشَّط

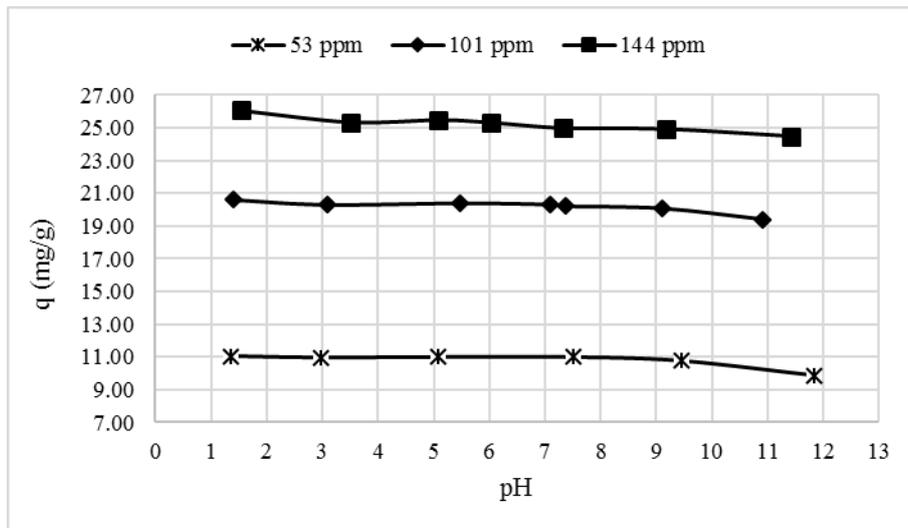


الشكل (6) تغير نسبة إزالة الفينول بدلالة تغير الحجم الحبيبي للكربون المُنشط



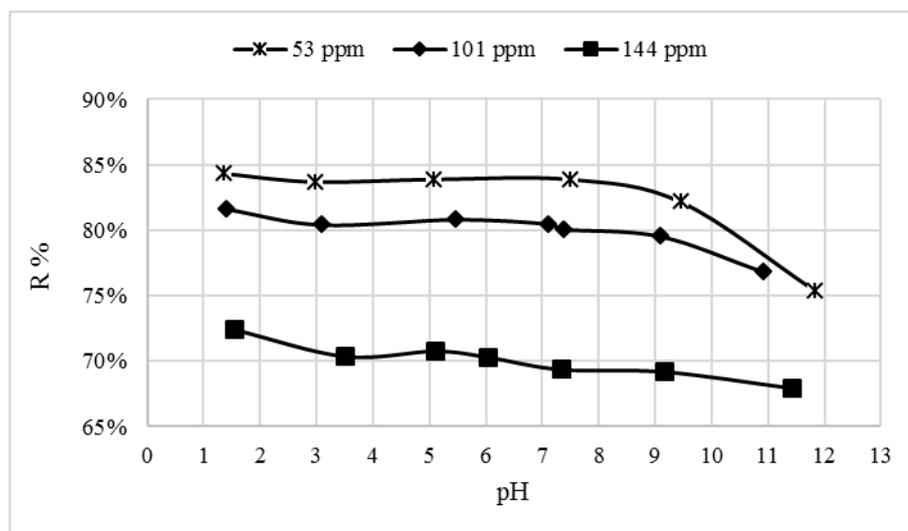
الشكل (7) تغير السطح النوعي بالعلاقة مع الحجم الحبيبي

٤. تأثير pH الوسط: يوضح الشكلين (8,9) تأثير تغير قيمة الأس الهيدروجيني البدائية (pH_i) على كمية الامتزاز وعلى نسبة الإزالة بالترتيب.



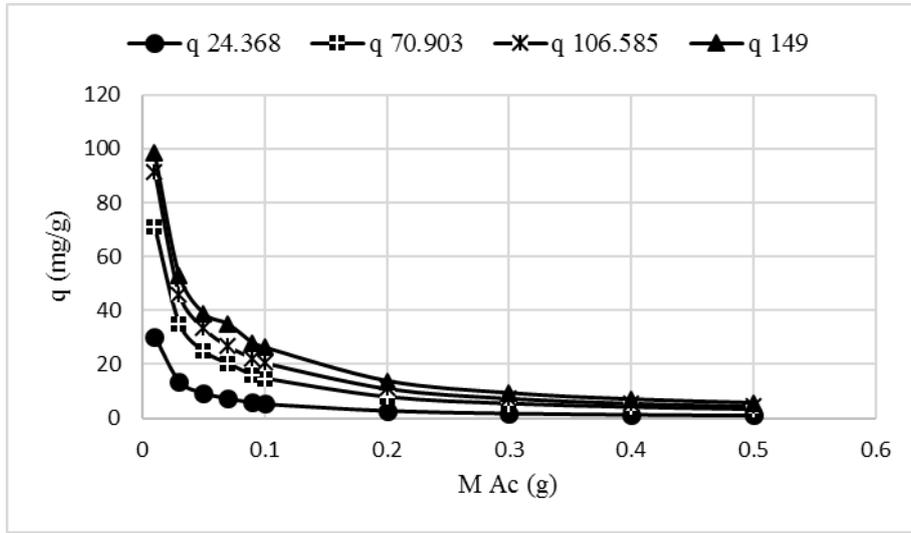
الشكل (8) تغير الكمية الممتزة للفينول بدلالة تغير قيمة (pH_i) لمحلول الفينول

يلاحظ من المنحنيات أن الوسط المناسب لحدوث الإزالة هو الوسط الحمضي والقريب من المعتدل، إذ أن شحنة السطح تأخذ القيمة الموجبة، وهي مناسبة أكثر للتفاعل. وتتناقص الإزالة بزيادة قيمة الـ pH، ففي هذا الوسط تساهم البروتونات في تعزيز التجاذب الكهربائي الساكن بين الفينول والكربون المنشط، كما أنه وبزيادة قيمة (pH) يزداد تركيز شوارد (OH) في المحلول و يزداد تشتت الفينول إلى فينوكسيد، وهذا يساهم في زيادة التناثر بين جزيئات الفينول نفسها وبين الفينول وزمرة الهيدروكسيل على سطح الكربون، وهي تتنافس الفينول على المواقع الفعالة على سطح الكربون [19]، [٣].

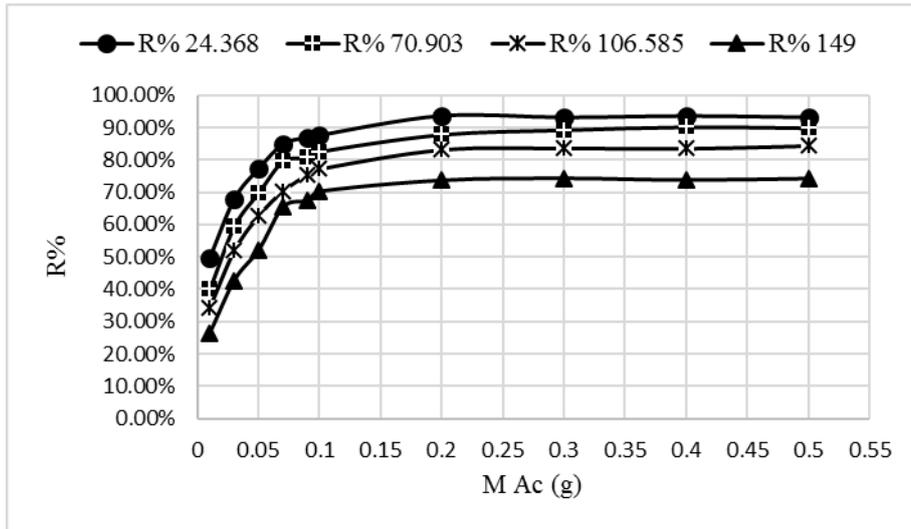


الشكل (9) تغير نسبة الإزالة للفينول بدلالة تغير قيمة (pHi) لمحلول الفينول

٥. تأثير كتلة الكربون: حيث يلاحظ من الشكل (١٠) أنه بزيادة كتلة الكربون تتناقص كمية الفينول المُزالة لكل وحدة كتلة حيث تتوزع هذه الكمية على كامل كتلة الكربون، وبالتالي تتناقص الكمية المُمتزة على وحدة الكتلة، كما أن الكمية المُمتزة تتناسب عكساً مع كتلة الكربون عند حسابها بالقانون الرياضي. على النقيض من ذلك، فإن نسبة الإزالة تتزايد بتزايد كتلة الكربون كما يوضح الشكل (١١)، حيث تساهم زيادة الكتلة في زيادة المساحة الإجمالية لسطح الطور الصلب الموجود وبالتالي زيادة عدد المواقع الفعالة الإجمالية. لكن عند كمية محددة من الطور الصلب (الكربون)، لا تكون زيادة كتلة الطور الصلب مجددة وذات فعالية حيث أن عدد المواقع الفعالة الإجمالي يكون كافياً لإزالة كامل كمية الفينول الموجودة في المحلول تقريباً [٨،٢٠]. اعتمد تركيز الكربون (0.2g/25ml) كقيمة ثابتة في إجراء التجارب اللاحقة.

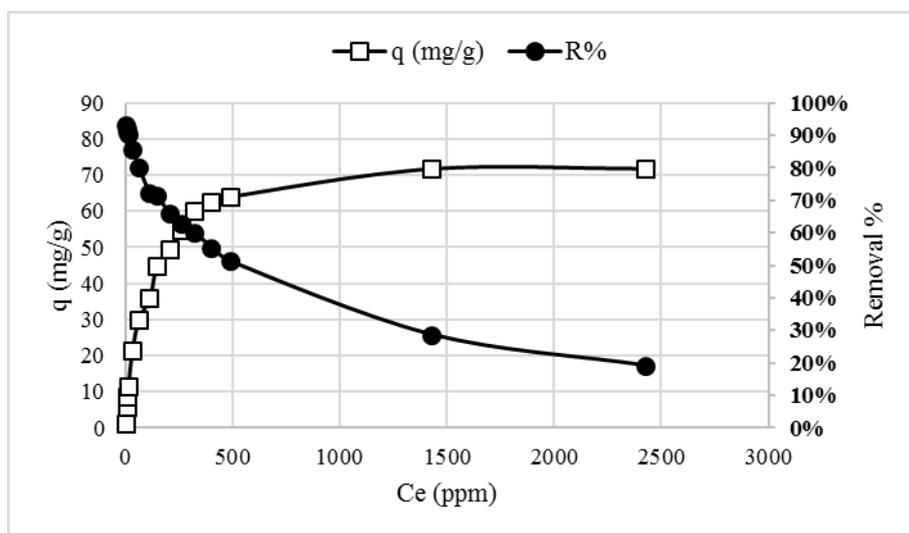


الشكل (10) تغير الكمية الممتزة للفينول بتابعة تغير كتلة الكربون المنشط



الشكل (11) تغير نسبة إزالة الفينول بتابعة تغير كتلة الكربون المنشط

٦. تأثير التركيز البدائي للفينول وتحديد نموذج الإزالة: يبين الشكل (١٢) ان تأثير التركيز البدائي معاكس لتأثير كتلة الطور الصلب ويُلاحظ تزايد الكمية الممتزة مع تزايد التركيز البدائي للفينول ويمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز الفينول في المحلول تزيد من احتمالية الاصطدام بسطح الكربون. وتبعاً لقدرته على إزالة الفينول تزداد الكمية المزالة على وحدة الكتلة، أما نسبة الإزالة فهي في تناقص مستمر بالعلاقة مع زيادة التركيز البدائي حيث أن الكمية المتبقية من الفينول في المحلول تزداد. أما رياضياً فالتناسب عكسي بين نسبة الإزالة و التركيز البدائي وطردني بين الكمية الممتزة والتركيز البدائي [٢٠].



الشكل (12) تغير نسبة وكمية إزالة الفينول بتابعية تركيز التوازن

٧. معالجة بيانات الامتزاز:

١. نموذج لانغموير: تستخدم معادلة لانغموير لوصف الامتزاز على السطوح المتجانسة وتتبنى

فرضيات عدة:

- يحدث الامتزاز على السطوح التي تحتوي على عدد ثابت ومتشابه من المواقع والتي تمتلك قدرة على امتزاز جزيء واحد فقط أي تشكيل طبقة امتزاز واحدة وهذه الطبقة تشكل القيمة القصوى للامتزاز.
- الامتزاز هو عملية عكسية.
- لا توجد حركة جانبية للجزيئات على السطح.
- طاقة الامتزاز بالنسبة لجميع المواقع متساوية ومستقلة عن مواقع الامتزاز أي أن السطح متجانس ولا يوجد أي تفاعل بين الأيونات الممتزة، ويمكن التعبير عن معادلة لانغموير خطأً وفق العلاقة الآتية:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$$

q_{eq} : كمية المادة الممتزة (mg/g). C_{eq} : تركيز المحلول عند التوازن (mg/l).

K_L : ثابت لانغموير له علاقة بقوة الارتباط $q_{max} \cdot L/mg$: ثابت يتعلق بطاقة الامتزاز العظمى.

يتم للتعبير عن هذه المعادلة بيانياً تمثيل (C_{eq}) على محور الفصول و ($\frac{C_{eq}}{q_{eq}}$) على محور الترتيب حيث

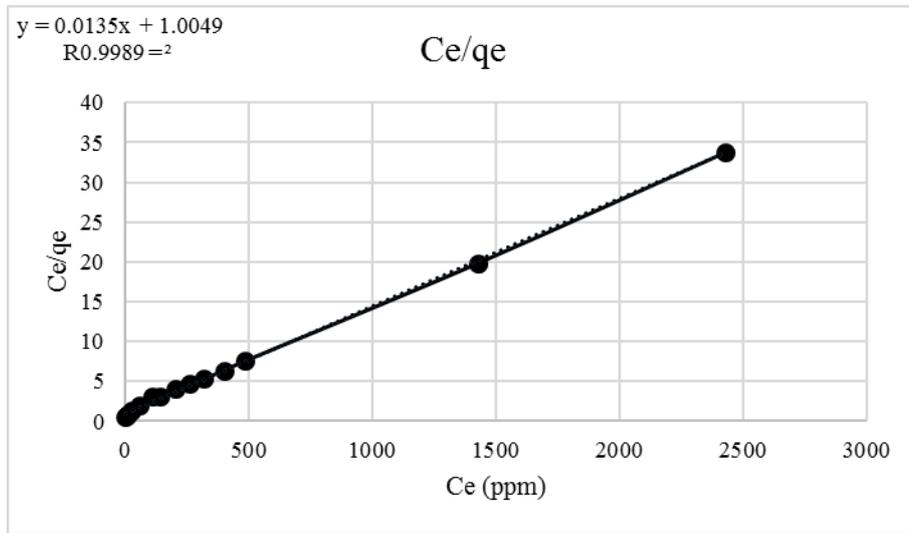
يمثل الميل القيمة ($\frac{1}{q_{max}}$) كما يوضح الشكل (١٣)، ويمثل التقاطع مع المحور الشاقولي القيمة ($\frac{1}{q_{max} \cdot k_L}$) [21]،

يوضح الجدول (٥) ثوابت لانغموير ومعامل الارتباط.

الجدول (٥): ثوابت لانغموير

q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
74.074	0.0134	0.998

حساب مساحة السطح المتقبل للفينول بناءً على كمية الامتزاز العظمى وفق لانغموير: بالتعويض بالقانون المذكور سابقاً: $(S = X_m * N_A * A_m * 10^2)$ ، X_m : سعة الطبقة الأحادية مقدرة، (mmol/gr): $X_m = \frac{q_{max}}{M}$ ، q_{max} : كمية الإزالة العظمى (74.074 mg/g)، M : الوزن الجزيئي للفينول (94.1 g/mol)، A_m : المساحة التي يشغلها جزيء واحد من الفينول (43.2 \AA^2): $S_{phenol} = 0.787.8 * 6.022 * 10^{23} * 0.432 * 10^{-18} = 204.8 \text{ m}^2/\text{g}$ وبالمقارنة مع المساحة المحسوبة بطريقة أزرق الميثيلين يتبين أن المساحتين متقاربتين جداً.



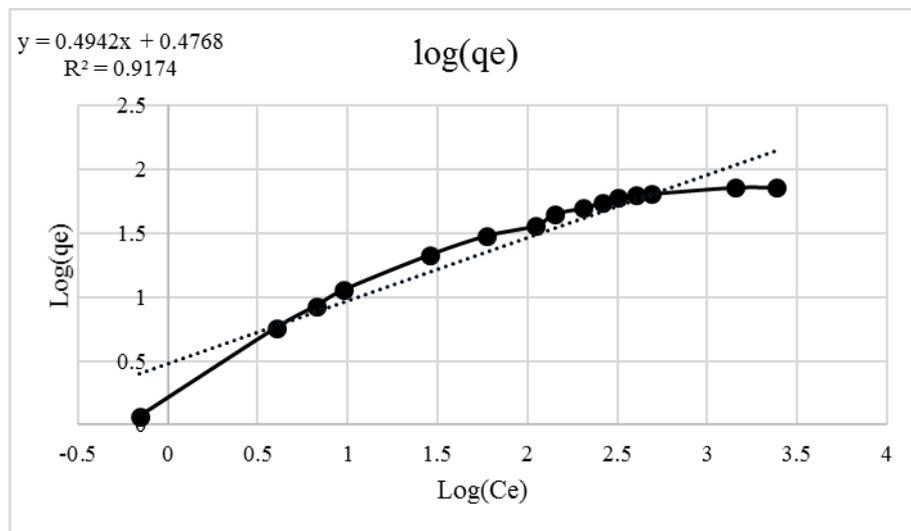
الشكل (13): معالجة بيانات الامتزاز وفق نموذج لانغموير

٢. نموذج فريندليش (Freundlich model): يعبر عن نموذج الامتزاز على

السطوح غير المتجانسة طاقياً بالعلاقة الخطية الآتية: $\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq}$ حيث n و K_f ثوابت فريندليش: يعبر K_f عن السعة الامتزازية العظمى بينما يعبر الثابت n عن قوة الامتزاز أثناء حدوث العملية الامتزازية، فإذا كانت: $(n=1)$ يكون توزيع الأيونات الممتزة بين الطورين السطحي والحجمي مستقلاً عن التركيز، $(n>1)$ يشير ذلك إلى حدوث الامتزاز التنافسي على مراكز مختلفة القدرة الامتزازية، $(n<1)$ يعبر ذلك عن حدوث الامتزاز بصورة طبيعية.

تشير هذه المعادلة إلى إن عملية الامتزاز في المحلول في حالة السطوح غير المتجانسة تكون أكثر توافقاً معها مقارنة بمعادلة لانغموير ويكون الامتزاز متعدد الطبقات. يتم رسم الخط البياني $(\log q_{eq})$ بدلالة $(\log C_{eq})$ ويكون التقاطع مع محور الترتيب $(i = \log K_f)$ ومنه يمكن تحديد قيمة الثابت (K_f) ، أما الميل $m = \frac{1}{n}$ وبالتالي يمكن حساب الثابت (n) [23],[24]. تمت معالجة بيانات التحليل وفق نموذج فرندلش وهذا ما يوضحه الشكل (١٤)، وبالمقارنة بين النموذجين نلاحظ أن قيمة معامل الارتباط في النموذج لانغموير أعلى منه في نموذج فريندليش. وعليه، يمكن

القول إن إزالة الفينول بواسطة الكربون المُنشَّط تتبع نموذج لانغموير ضمن مجال التراكيز البدائية للفينول (10-3000 ppm)، وبمعامل ارتباط خطي ($R^2=0.99$) [٢٤].



الشكل (14) معالجة بيانات الامتزاز وفق نموذج فريندليش

الاستنتاجات:

- يمكن الحصول على الكربون المُنشَّط القادر على إزالة الفينول من المحاليل المائية بالمعالجة الكيميائية والحرارية لمخلفات صناعة الزيتون، حيث كانت مساحة السطح المحسوب بطريقة أزرق الميثيلين ($S_{MB}=203 \text{ m}^2/\text{g}$) ومساحة السطح المتقبل للفينول ($S_{phenol}=204.8 \text{ m}^2/\text{g}$)، ودرجة pH الصفريّة $\text{pH}_z = 3$.
- تمّ تحديد بارامترات إزالة الفينول باستخدام الكربون المُنشَّط على النحو الآتي: زمن التوازن (١٨٠) دقيقة، الحجم الحبيبي المثالي ضمن المجال ($300 \mu\text{m} \geq V_s$) مايكرومتر، قيمة (pH) المحلول المثالية ضمن المجال (٤-٦)، كمية الكربون المُنشَّط المثالية هي (0.2 g) لكل (25 ml) طور سائل.
- لُحظ عند دراسة تأثير التركيز البدائي للفينول ضمن المجال مابين (10-3000ppm) أن آلية الإزالة تتبع نموذج لانغموير بمعامل ارتباط ($R^2=0.99$) وبقدرة امتزازية عظمى بلغت ($q_{max}=74.074 \text{ mg/g}$) وبقيمة الثابت ($K_L=0.0134 \text{ L/mg}$).

التوصيات:

- دراسة القدرة الامتزازية للكربون المصنَّع على مركبات عضوية أكثر تعقيداً.
- دراسة القدرة الامتزازية للكربون المصنَّع على العناصر اللاعضوية.

المراجع

- [1] MOHANTY, K; DAS, D; BISWAS, M, N. 2006, *Preparation and characterization of activated carbons from Sterculia alata nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater*. *Adsorption*, 12 (2): 119–132.
- [2] PARK, K-H; BALATHANIGAIMANI, M, S; SHIM, W-G; LEE J-W; MOON, H. 2010, *Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons*. *Microporous Mesoporous Mater*, 127(1–2):1–8.
- [3] NURIA FIOL, T, B. 2013, *Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution*. *J. Chem. Eng. Process Technol*, 04 (06).
- [4] YAHYA ,M, A; AL-QODAH, Z; NGAH ,C ,W. 2015, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. *Renew. Sustain. Energy Rev*, Vol (46):218–235.
- [5] HEIDARINEJAD, Z; DEGHANI M, H; HEIDARI, M; JAVEDAN, G; ALI, I; SILLANPÄÄ, M. 2020, *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review*. *Environ. Chem. Lett*, 18 (2): 393–415.
- [6] YAKOUT, S, M; SHARAF EL-DEEN. 2016 , *G.Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones*. *Arab. J. Chem* , 9:S1155–S1162.
- [7] KAEWPRASIT, C; HEQUET, K; ABIDI, N; GOURLOT, J. 1998, *Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology*. *J. Cotton Sci*, 2:164–173.
- [8] JALIL ,A ,H . 2012, *Surface Area Determination of Activated Carbons Produced from Waste Tires Using Adsorption from Solution*.: 6.
- [9] CASTELLAR-ORTEGA, G; MENDOZA, E; ANGULO, O, E; PAULA, Z; ROSSO, M; JARAMILLO, J. 2019, *Equilibrium, kinetic and thermodynamic of direct blue 86 dye adsorption on activated carbon obtained from manioc husk*. *Atl. Univ. Basic Sci. Fac*, 24(2):7231–7238.
- [10] ADAM, O. 2016, *Removal of Resorcinol from Aqueous Solution by Activated Carbon: Isotherms, Thermodynamics and Kinetics*. *Am. Chem. Sci. J* ,16(1):1–13.
- [11] MOJOUDI, N; MIRGHAFARI ,N; SOLEIMANI, M; SHARIATMADARI, H; BELVER, C; BEDIA, J. 2019 , *Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. *Sci. Rep*,9(1):19352.
- [12] GUNDOGDU, A; DURAN, C; SENTURK, H, B; SOYLAK, M; OZDES, D; SERENCAM, H; IMAMOGLU, M. 2012, *Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study*. *J. Chem. Eng. Data*, 57 (10): 2733–2743.
- [13] HEGAZY, A, K; ABDEL-GHANI, N, T; EL-CHAGHABY, G, A. 2014, *Adsorption of phenol onto activated carbon from Rhazya stricta: determination of the optimal experimental parameters using factorial design*. *Appl. Water Sci*, 4 (3):273–281.
- [14] HO, Z, H; ADNAN, L, A. 2021, *Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon*. *Trop. Aquat. Soil Pollut*, 1 (2): 98–107.
- [15] RUDOLPH, W. 2010, *Raman- and infrared-spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions*, *Dalton Trans*, (39): 9642–9653.

- [16] NURIA FIOL, T, B. 2013, *Adsorption on Activated Carbon from Olive Stones: Kinetics and Equilibrium of Phenol Removal from Aqueous Solution*. J. Chem. Eng. Process Technol, 04 (06).
- [17] AWE, A, A; OPEOLU, B, O; FATOKI, O, S; AYANDA, O, S; JACKSON, V, A; SNYMAN, R. 2020 , *Preparation and characterisation of activated carbon from Vitisvinifera leaf litter and its adsorption performance for aqueous phenanthrene*. Appl. Biol. Chem, 63 (1). 12, Dec.
- [18] CHRISTIAN, N; MANGA, N; RAOUL, T; GABCHE,A.2017 , *Optimisation of Activated Carbon Preparation by Chemical Activation of Ayous Sawdust, Cucurbitaceae Peelings and Hen Egg Shells Using Response Surface Methodology*. Int. Res. J. Pure Appl. Chem,14 (4):1–12.
- [20] LIN, J, Q; YANG, S, E; DUAN, J ,M; WU, J, J; JIN, L, Y; LIN, J, M; DENG, Q, L. 2016,*The Adsorption Mechanism of Modified Activated Carbon on Phenol*. MATEC Web Conf, 67: 03040.
- [21] SHAMSHAM, S; AL-SIBAI, A. 2017, *Study the possibility of applying the Frenlich and Langmer equations for zinc and copper adsorption on zeolite*. Al-Baath University Journal,39 (21) :1–24.
- [22] FAYYAD,M. 2014, *Nickel ions Removal from aqueous solutions and study of various factors using Syrian zeolite*. MA ‘Tishreen ‘Syrian Arab Republic.
- [23] AL-SHAMMARI,R. AL-ZARKANI, N. AL-SHAMMARI, H. ABD ALI, M. 2012, *Adsorption Comparison of safranin base dye from aqueous solutions on pure cellulose and rice bran surfaces*. Journal of the College of Science - University of Kufa ,2 (12):1–15.
- [24] B.Xie, J; Qin, S; Wang, X; Li, H; Sun ; Chen,W. 2020,*Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation*. Int. J. Environ. Res. Public. Health,17 (3):789.