اصطناع مركب نانوي خماسي من قشور الجوز ووسيط مستهلك لمعالجة مياه صرف المصافي وأبراج التبريد

اعداد الباحثة: د. فطمه سليمان علوش

الملخص:

تشكل مياه الصرف الصناعي المعقدة، خاصة منصرفات مصافي النفط وأبراج التبريد، تحدياً بيئياً يتطلب حلولاً متقدمة تتجاوز الطرق التقليدية. تقدم الدراسة محفزاً ضوئياً نانوياً خماسياً محسناً بتركيب متآزر يجمع فصل فعال للشحنات تحت $TiO_2/Fe_3O_4/BiVO_4/ZnO/AC$ (TFBAZ) الضوء المرئي، استرجاع مغناطيسي سريع، خاصية مضادة للأغشية الحيوية، وكربون منشط عالي المسامية من قشور الجوز لتعزيز الامتزاز. تم تطبيق النظام مع معالجة متقدمة تشمل التخثير المحسن (باستخدام كلوريد الحديدي الجير، البنتونايت، والبولي أكريلاميد)، الترشيح العميق، التبادل الأنيوني، والأكسدة التحفيزية. حققت المنظومة إزالة فائقة للفينولات (99%)، والزيوت والشحوم (99.5%)، ومتطلب الاكسجين الكيميائي (COD) بنسبة 98% في مياه المصفاة، وخفضاً مماثلاً في مياه أبراج التبريد خلال 180 دقيقة. تبين كفاءة التشغيل تحت ضوء الشمس الطبيعي، مما يعزز الجدوى الاقتصادية. يدمج البحث مبادئ الاقتصاد الدائري من خلال تحويل حمأة المعالجة إلى طوب بناء مطابق للمواصفات، واستخدام قشور الجوز والوسيط المستهلك (V_2O_5) في تركيب المحفز، مقدماً حلاً مستداماً لمخلفات الصناعات الخطرة.

الكلمات المفتاحية: الاقتصاد الدائري، أبراج التبريد، أكسيد الزنك، تفكك الفينول، عمليات الأكسدة المتقدمة، فانادات البزموث، متطلب الأكسجين الكيميائي، مركب نانوي مغناطيسي، مياه صرف مصافي النفط.

From Dual Waste to Resources: A Quinary Nanocomposite from Walnut Shells and Spent Catalyst for Refinery and Cooling Tower Wastewater Treatment and Brick Manufacturing)

Abstract:
Industrial wastewater, especially from oil refineries and cooling towers, poses increasing environmental challenges requiring advanced solutions beyond conventional methods. This study presents an enhanced five-component nanophotocatalyst $TiO_2/Fe_3O_4/BiVO_4/ZnO/AC$ (TFBAZ) combining efficient charge separation under visible light, rapid magnetic recovery, anti-biofilm properties, and highly porous activated carbon from walnut shells for improved adsorption. The system integrates advanced treatment including optimized coagulation (ferric chloride, lime, bentonite, polyacrylamide), deep filtration, anion exchange, and photocatalytic oxidation. It achieved excellent removal of phenols (99%), oils and grease (99.5%), and (chemical oxygen demined) COD (98%) in refinery wastewater, with similar reductions in cooling tower water within 180 minutes. The process operates efficiently under natural sunlight, enhancing economic viability. The study applies circular economy principles by converting treatment sludge into compliant building bricks and using walnut shells and spent catalyst ((V_2O_5)) in catalyst synthesis, offering a sustainable solution for hazardous industrial waste.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; Bismuth Vanadate; circular Economy; Chemical oxygen demined; Cooling Tower Blowdown; Petroleum Refinery Wastewater; Phenol Degradation; Magnetic Nanocomposite; Zinc Oxide.

1. المقدمة:

يُمثل التخلص الآمن والمستدام من مياه الصرف الصناعي المعقدة، خاصة تلك الناتجة عن قطاع تكرير النفط وأنظمة أبراج التبريد، أحد أبرز التحديات البيئية الراهنة. تتميز هذه التدفقات السائلة بتراكيز عالية من الملوثات الثابتة والعصية على التحلل الحيوي مثل الفينولات، الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، مثبطات التآكل الفوسفاتية، والأمونيا، بالإضافة إلى ارتفاع محتوى الأملاح الذائبة الكلية [1, 2] . تنتج معالجة برميل واحد من النفط الخام حوالي 0.4 إلى 1.6 برميل من مياه الصرف الصناعي، التي تحتوي على تراكيز عالية من المركبات الفينولية المقاومة للتحلل، تصل إلى 6000mg/L في بعض الحالات. بسبب سميتها العالية، تفرض المعايير البيئية حدوداً صارمة، حيث تحدد المواصفة السورية لمياه الري حدًا أقصى 0.002mg/L ، بينما تحدد وكالة حماية البيئة الأمريكية الحد المسموح به بين 0.1–0.3 mg/L. يعزى قصور أساليب المعالجة البيولوجية التقليدية تجاه هذه المركبات إلى سمّيتها العالية وضعف قابليتها للتحلل الحيوي، مما يؤدي إلى قيم منخفضة لنسبة (<0.3) BOD/COD[3] . من هنا، برزت عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs)، وعلى رأسها التحفيز الضوئي غير المتجانس، كتقنيات معالجة متطورة وأساسية تُستخدم عادةً في مرحلة المعالجة الثالثية لتحسين فعالية إزالة الملوثات المعقدة. لطالما اعتُبر ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) "المعيار الذهبي" للمحفزات الضوئية، غير أنه يعاني من قيدين أساسيين: فجوة نطاق عريضة (~3.2 إلكترون فولت) تحصر نشاطه في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 5% من الطيف الشمسي)ومعدل إعادة اتحاد سريع لحاملات الشحنة المتولدة ضوئياً مما يحد من كفاءته الكمومية [4,5]. تمحورت جهود تطوير هذا المحفز حول هندسة استجابته للضوء المرئي عبر استراتيجيات: كتشكيل مزدوجات غير متجانسة مع أشباه موصلات ذات فجوة نطاق أضيق مثل فانادات البزموت ($BiVO_4$) (Eg ≈ 2.4 eV) [6, 7]. في سياق متصل، يتيح دمج جسيمات نانوية مغناطيسية (Fe_3O_4) حلاً عملياً لمشكلة استرجاع المحفز، في حين أن دمج مواد مازة فائقة المسامية كالكربون المنشط (AC)يُسهم في تركيز الملوثات بجوار المواقع التحفيزية عبر آلية "الامتزاز والنقل" مما يعزز سرعة التفاعل [8,9].ورغم التقدم الكبير في تصميم المحفزات، إلا أن تطبيقها على نطاق صناعي حقيقي لمياه مصافي النفط وأبراج التبريد يواجه تحديات إضافية حرجة، أبرزها:

1. التسمم الحيوي : تحتوي مياه أبراج التبريد على بكتيريا وطحالب تشكل أغشية حيوية على سطح المحفز، مما يحجب المواقع النشطة ويُفقد المحفز كفاءته.

2. التحميل العضوي العالي والزيوت المستحلبة: تحتاج مياه المصافي إلى معالجة أولية متقدمة لتكسير المستحلبات وإزالة المواد الصلبة العالقة قبل مرحلة التحفيز الضوئي.

2. هدف البحث وأهميته:

تهدف هذه الدراسة إلى سد هذه الفجوة تحديداً عبر تطوير منظومة متكاملة تشمل:

1. تخليق محفز نانوي خماسي غير مسبوق ($TiO_2/Fe_3O_4/BiVO_4/ZnO/AC$) يُشار إليه اختصاراً بـ TFBAZ، مزود بجسيمات أكسيد الزنك (ZnO) لمقاومة الأغشية الحيوية.

2. تصميم سلسلة معالجة أولية محسّنة تعتمد على كلوريد الحديدي الجير (أكسيد الكالسيوم)، البنتونايت، والبوليمر لمعالجة منصرفات مصفاة حمص وأبراج التبريد.

3. تقديم تحليل لكفاءة الطاقة وإثبات جدوى التشغيل تحت أشعة الشمس.

4. تثمين الحمأة الكيميائية الناتجة وتحويلها إلى مواد بناء ضمن إطار الاقتصاد الدائري.

3. طرائق البحث ومواده

أ- المواد الكيميائية المستخدمة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة ذات درجة نقاء تحليلية واستُخدمت دون تنقية إضافية. ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2، طور الروتايل، 99.8%، Sigma–Aldrich)، نترات البزموت خماسي الهيدرات ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$، ≥98%)، ميتافانادات الأمونيوم (NH_4VO_3)، وسيط مستهلك من مصنع إنتاج حمض الكبريت في حمص (تم الاستفادة من وسيط خامس أكسيد الفاناديوم المستهلك الناتج من مصنع إنتاج حمض الكبريت في معمل الأسمدة بحمص، حيث تم استرجاع هذا الوسيط وتحويله إلى فانادات الأمونيوم. وقد استخدمت هذه الفانادات لاحقًا في تصنيع فانادات البزموت. يعكس هذا الاستخدام إعادة تدوير فعالة للمواد الكيميائية، مما يساهم في تعزيز الاستدامة والجدوى الاقتصادية للعملية المقترحة)، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH، 97%)، حمض الآزوت (HNO_3، 65%)، فوق كبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_8$، 98%)، كلوريد الحديد سداسي الهيدرات ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$، 99%)، كلوريد الحديدي رباعي الهيدرات ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$، 99%)، أكسيد الكالسيوم (CaO، الجير الحي)، البنتونايت الطبيعي، بولي أكريل اميد أنيوني (PAM)، خلات الزنك ثنائي الهيدرات ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)، كحول الأيزوبروبانول (99.8%)، قشور الجوز المحلية.

ب- الأجهزة المستخدمة في القياس:

مجهر إلكتروني (SEM)	مجفف	مرمدة
جهاز سبيكترو فوتوميتر	جهاز Bet لقياس السطح النوعي	مقياس اللون
جهاز ultra sound	مقياس الناقلية الكهربائية	مقياس العكارة

ت- المحفز الخماسي (TFBAZ) :

تم تخليق المركب النانوي الخماسي وفق منهجية من ثلاث خطوات متتابعة مع النسب الوزنية المثلى المبينة في الجدول (1).

الجدول (1): النسب الوزنية المثلى لمكونات المحفز الخماسي TFBAZ

المكون	الرمز	النسبة الوزنية%	الوظيفة الأساسية
الكربون المنشط	AC	67%	دعامة مسامية للامتزاز
ثنائي أكسيد التيتانيوم	TiO_2	15%	التحفيز الضوئي الأساسي
فانادات البزموت	$BiVO_4$	10%	توسيع الامتصاص للضوء المرئي
أكسيد الحديد المغناطيسي	Fe_3O_4	5%	الفصل المغناطيسي السريع
أكسيد الزنك	ZnO	3%	مقاومة الأغشية الحيوية

الخطوة الأولى: تحضير المواد النانوية الفردية

· تحضير فانادات الأمونيوم من الوسيط المستهلك: يُخلط ماءات الأمونيوم (120g/L) وكلوريد الأمونيوم (80g/L) مع وسيط خامس أكسيد الفاناديوم المستهلك (300g/L)، يُسخن عند 80°م لمدة 30 دقيقة، يُرشح الراسب، يُغسل ويُجفف عند 110°م.

· تحضير فانادات البزموت : يُذاب 5.3g من فانادات الأمونيوم في 250 مل ماء مقطر، ويُخلط مع 18g نترات البزموت في 100 مل ماء. يُضبط pH المزيج إلى2 باستخدام HNO_3 (0.1 N) ويُحرك 30 دقيقة. بعد ذلك، يُرفع pH ببطء إلى 10-9.5 باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم كمختر لضمان الترسيب المشترك. يُسخن المزيج عند 80°م لمدة ساعتين، يُبرد، يُرشح، يُغسل، يُجفف عند 300°م، ثم يُكلس عند 400°م لمدة 3 ساعات.

· تحضير TiO_2 النانوي: يُذاب 1g من TiO_2 في 6 مل إيزوبروبانول و10 مل مستخلص أوراق الشاي، يُضاف H_2O_2 لتشكيل هلام. يُضبط pH إلى 6.5 ثم إلى 7، يُسخن عند 80°م، يُجفف ويُكلس عند 400°م.

· تحضير Fe_3O_4: يُخلط كلوريد الحديد الثنائي (3.81g) والثلاثي (2.44g) في ماء، يُسخن عند 40°م، يُضاف NH_4OH حتى pH=9−10، يُحرك حتى ظهور راسب أسود، يُغسل ويُجفف.

· معالجة قشور الجوز وتحضير الكربون المنشط: تُغسل القشور، تُجفف، تُطحن، تُنخل، تُعالج بحمض HCl (0.1 N)، تُغسل، تُجفف، ثم تُكربن عند 450°م لمدة ساعتين. يُغسل الكربون الناتج بحمض HCl (0.2 N) ثم بالماء المقطر حتى التعادل، ويُجفف.

الخطوة الثانية: تعديل الكربون المنشط بأكسيد الزنك (AC−ZnO):

قبل تحميل المركب النانوي، تم تعديل الكربون المنشط (AC) بإضافة 3% وزناً من أكسيد الزنك. تم ذلك عن طريق نقع 67g من الكربون المنشط في 200 مل من محلول خلات الزنك 0.1 M تحت التحريك لمدة ساعتين. تمت إضافة قطرات من NaOH (1 M) ببطء حتى الوصول إلى pH=8 لتشكيل هلام ZnO داخل مسام الكربون. يُجفف المزيج عند 105°م لمدة 12 ساعة، ثم يُكلس عند 300°م لمدة ساعتين للحصول على الكربون المعدل.

الخطوة الثالثة: تحضير المركب الهجين وتحميله على الكربون المعدل(AC−ZnO)

يُخلط معلق 15g TiO_2 و 10g $BiVO_4$ و 5g Fe_3O_4 في ماء منزوع الأيونات. يُضبط pH إلى 3 باستخدام حمض الخل وحمض الآزوت، ثم يُخلط لمدة 30 دقيقة. يُضاف الكربون المعدل (AC−ZnO)(67g) إلى المزيج ويُحرك لمدة ساعة. يُنقل المزيج إلى أوتوكلاف عند 90°م لمدة ساعة واحدة لتعزيز التبلور والتماسك. بعد التبريد، يُفصل المحفز الناتج (TFBAZ) مغناطيسياً، يُغسل ثلاث مرات بالإيثانول والماء، ويُجفف عند 60°م لمدة 24 ساعة.

ث− عينات مياه الصرف:

جُمعت عينات مياه الصرف من مصدرين رئيسيين في سوريا:

· منصرفات مصفاة حمص: عينة مركبة على مدار 24 ساعة من المصب الرئيس للمصفاة.

· منصرفات أبراج التبريد :عينة من نظام تبريد صناعي مرتفع الملوحة.

حُفظت العينات في حافظات مبردة عند 4°م وتم توصيفها كيميائياً. يلخص الجدول (2) خصائص مياه الصرف الخام.

الجدول (2): خصائص مياه الصرف الصناعي الخام المستخدمة في الدراسة

المعامل	الوحدة	منصرفات المصفاة	منصرفات أبراج التبريد
الرقم الهيدروجيني	pH	8.2	7.8
العكارة	NTU	35	15
المواد الصلبة الذائبة	mg/L	6200	2500
الناقلية الكهربائية	µS/cm	9800	7200
COD	mg/L	2300	350
الفينولات	mg/L	28	2.5
الزيوت والشحوم	mg/L	1200	4
الكلوريدات	mg/L	2600	1800
الفوسفات	mg/L	15	45
العسر الكلي	mg/L $CaCO_3$	850	1100

ج- منظومة المعالجة المتكاملة (مُصممة لمنصرفات المصافي والتبريد)

تم تصميم سلسلة المعالجة على النحو التالي لضمان أقصى كفاءة قبل مرحلة التحفيز الضوئي:

1. التخثير الكيميائي المتقدم (Advanced Coagulation–Flocculation):

· المرحلة (أ) – الترسيب القلوي: تُضاف جرعة 600mg/L من أكسيد الكالسيوم (CaO) إلى عينة مياه المصفاة تحت خلط سريع (150rpm) لمدة دقيقتين لرفع pH إلى 10. هذه الخطوة تؤدي إلى ترسيب أيونات العسر (Ca^{2+}، Mg^{2+}) والمعادن الثقيلة على شكل كربونات وهيدروكسيدات، والتي تعمل كمواد مساعدة على حجز القطرات الزيتية الدقيقة.

ملاحظة: أجريت تجارب استطلاعية لتحديد الجرعة الأفضل من أكسيد الكالسيوم ودرجة الحموضة الأفضل وتم اعتماد القيمة600mg/L و pH=10 بناء على تلك التجارب.

· المرحلة (ب) – تكسير المستحلب: يُخفض pH قليلاً إلى 7–6.5 بإضافة حمض الكبريت ، ثم تُضاف جرعة 350mg/L من كلوريد الحديد $FeCl_3$. تعمل شوارد الحديد على تحييد الشحنات السالبة لمثبطات التآكل وتكسير مستحلبات الزيت/الماء.

· المرحلة (ج) – التثقيل والتجميع: تُضـــاف جرعة 150mg/L من البنتونايت كمادة مثقلة ، يليها 0.5mg/L من البولي أكريل اميد الأنيوني تحت خلط بطيء 30rpm لمدة 15 دقيقة لتكوين رقائق كبيرة سريعة الترسيب.

أجريت تجارب أولية تم من خلالها تحديد كل من جرعة كلوريد الحديد والبنتونايت وبولي أكريل أميد المناسبة والتي تحقق أفضل فصل وأقل كلفة وأقل حمأة.

· الترسيب: تُترك العينة لمدة 60 دقيقة في حوض ترسيب.

2. الترشيح والتبادل الأنيوني:

· يُمرر الرائق العلوي عبر مرشـــح رملي ثنائي الوســـط (رمل + الفحم الفعال) لإزالة أي مواد صـــلبة عالقة متبقية (TSS).

· يُمرر الماء بعد ذلك عبر عمود تبادل أنيوني (راتنج قلوي قوي) لخفض تراكيز الكلوريدات والكبريتات التي تستهلك الجذور الحرة المؤكسدة في المرحلة اللاحقة.

3. المعالجة الإضافية – عمود الحماية :

· قبل دخول المفاعل الضوئي، يتم تمرير المياه المعالجة أولياً عبر عمود كربون منشط حبيبي مصنع من قشور جوز الهند. الهدف من هذه المرحلة ليس المعالجة النهائية، بل حماية المحفز النانوي (TFBAZ) من التسمم بأي أثر لبقايا الهيدروكربونات العطرية الثقيلة أو الزيوت الحرة المتبقية من مرحلة التخثير.

تم اختيار الكربون المنشط من قشور جوز الهند لأنه يتميز بصلابة عالية ومقاومة للتآكل أثناء الغســـيل العكســـي، كما أن حجم الحبيبات (12x40 mesh) يوفر توازناً مثالياً بين مســـاحة السطح العالية وفقد الضغط المنخفض.

4. الأكسدة التحفيزية الضوئية:

· يُضـــبط pH المياه الخارجة من عمود الكربون المنشـــط الحبيبي إلى6 (وهي القيمة المثلى المحددة تجريبياً للمحفز (TFBAZ).

· تُضاف جرعة 1g/L من المحفز TFBAZ وجرعة 1g/Lمن فوق كبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_8$) كمؤكسد مساعد.

· يُحرك المزيج في الظلام لمدة 60 دقيقة للوصول إلى توازن الامتزاز.

· يُشعَّع المزيج باستخدام مصباح LED مرئي (450 نانومتر، 150 واط) أو ضوء الشمس الطبيعي المركز لمدة 360 دقيقة.

· يُفصل المحفز مغناطيسياً بعد انتهاء التفاعل لإعادة استخدامه.

يزيل التحفيز الضوئي الملوثات العضوية الثابتة مثل الفينولات، المركبات المسببة للطعم والرائحة الكريهة، والمعادن الثقيلة عن طريق تقليلها إلى شكل أقل سمية قابل للترسيب، بالإضافة لتدمير الكائنات الحية الدقيقة (بكتيريا وفيروسات) بتكسير جدرانها الخلوية ومادتها الوراثية. يتم ذلك عبر توليد جذور حرة شديدة التفاعل (•OH) و ($SO_4^{\bullet-}$) تعمل كمقصات كيميائية نانوية، تهاجم الملوثات العضوية وتفككها تدريجياً إلى ثاني أكسيد الكربون والماء.

–COD يعبر عن "المحتوى العضوي الإجمالي" في عينة الماء. هو مقياس لكمية الأكسجين اللازمة لأكسدة جميع المواد العضوية القابلة للأكسدة كيميائياً في العينة (بغض النظر عن نوعها: فينولات، هيدروكربونات، زيوت، أحماض عضوية وسيطة... إلخ) وتحويلها إلى نواتج نهائية غير عضوية CO_2 و H_2O.

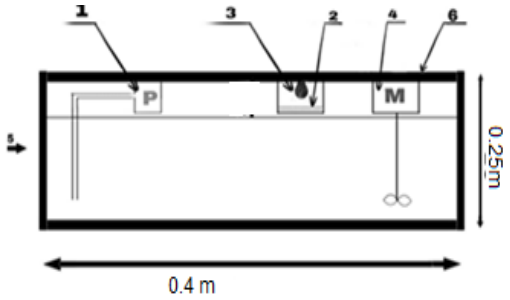
لقياس تفكك الفينول بشكل نوعي ودقيق ومحدد، لا يجوز الاعتماد على COD وحده. يجب استخدام تقنية تحليلية تقيس الفينول تحديداً. طريقة القياس: هي طريقة 4–أمينوأنتيبيرين ·

ح- المفاعل التجريبي:

يتكون المفاعل التجريبي كما يوضح الشكل **(1)** مما يلي:

مضخة هواء **(1)** لتوفير فقاعات الهواء بمعدل 3.5L/min، بينما تُوضع عدسة **(2)** بقطر يبلغ 0.13m على بعد0.12m من سطح السائل لتركيز الضوء، بالإضافة لمصباح ضوء مرئي بنفسجي بطول موجة 400nm **(3)**. كما يُستخدم خلاط ميكانيكي ذو سرعة متغيرة قادر على الخلط بسرعة قصوى تبلغ 300rpm **(4)**. المفاعل زجاجي مستطيل الشكل مغلق بأبعاد 0.4 m *0.15 m * 0.25 m، يتميز بزوايا مشطوفة مصممة لمنع تجمع السائل **(5)**. غطاء المفاعل من الفولاذ المقاوم للصدأ قابل للتحريك **(6)**. يعرض الشكل (1) المفاعل التجريبي مع مقطع أمامي خاص به.





الشكل (1) المفاعل التجريبي والمقطع الأمامي الخاص به

4. النتائج والمناقشة:

أ. توصيف المحفز TFBAZ

· المساحة السطحية (BET): بلغت المساحة السطحية للمحفز الخماسي النهائي 980m^2/g، وهي اقل من المساحة السطحية للفحم الفعال المحضر (1500m^2/g) نتيجة إغلاق بعض المسام بالجسيمات النانوية المحملة، لكنها تبقى قيمة استثنائية كما هو واضح بالجدولين(3) و(4) اللذين يوضحان خواص الكربون المنشط والمحفز النانوي.

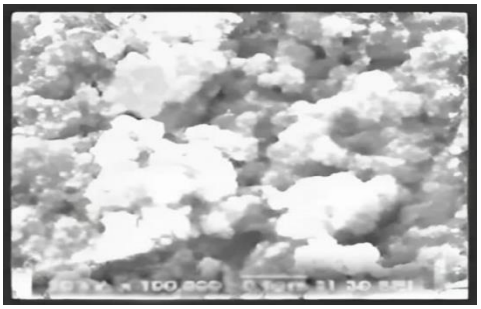
الجدول (3) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط المستخدم.

الخاصية	القيمة	الواحدة	طريقة القياس
المساحة السطحية	1500 ± 50	m^2/g	قياس امتزاز النيتروجين
حجم المسامات الكلي	0.85	cm^3/g	قياس امتزاز النيتروجين
متوسط قطر المسامات	2.1	nm	طريقة BJH
محتوى الرطوبة	8.5%		التجفيف عند 105°م
الرقم الهيدروجيني	5.8		قياس في معلق 10%
محتوى الرماد	0.35%		الحرق عند 650°م
الكثافة الظاهرية	110	g/l	قياسي ASTM D2854

الجدول(4) خصائص الوسيط TFBAZ النانوي المحضر

component	Weight percentage%	Bet surface area(m2/g)	Particles size(nm)
TiO_2	15	100	40
$BiVO_4$	10	120	30
Fe3O4	5	160	30
ZnO	3	190	33
AC	67	1500	43
composite	100	1000	40

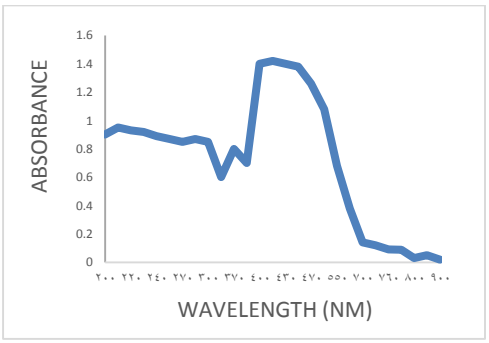
· المجهر الإلكتروني (SEM): أظهرت صورةSEM للوسيط توزعاً متجانساً لجسيمات (TiO_2 ~40nm) ، ($BiVO_4$ ~30nm)،(Fe_3O_4 ~30nm)، و(ZnO~33nm) على سطح وداخل مسام الكربون المنشط الشكل(2).



الشكل(2) صورة SEM للوسيط TFBAZ النانوي المحضر

· الخصائص المغناطيسية: أظهر المحفز مغناطيسية تشبع كافية لفصله عن الوسط المائي خلال أقل من 50 ثانية باستخدام مغناطيس خارجي.

· الخصائص البصرية (UV–Vis DRS): أظهر المركب TFBAZ امتصاصاً ممتداً حتى 500 نانومتر الشكل(3)، مما يؤكد نجاح تشكل المزدوج غير المتجانس بين TiO_2 و $BiVO_4$.



الشكل(3) UV–Vis DRS للوسيط TFBAZ

ب. أداء المعالجة الأولية

أثبتت مرحلة التخثير المتقدم (بولي أكريل أميد + Bentonite + $FeCl_3$ + CaO) فعالية فائقة في إزالة 74% من COD و 95% من الزيوت والشـحوم و 99% من المواد الصـلبة العالقة قبل دخول المفاعل الضـوئي. كما نجح عمود التبادل الأنيوني في خفض الكلوريدات بنسـبة >90% ، مما قلل من استهلاك الجذور الحرة.

ج. كفاءة التحفيز الضوئي

· إزالة COD والفينول: تحت الضـوء المرئي المحاكي، حققت المنظومة المتكاملة إزالة 98% من الفينولات و 96% من COD لمنصـرفات المصـفاة خلال 180 دقيقة. بالنسـبة لمياه أبراج التبريد، تم تحقيق إزالة 95% من COD.

· الأداء الشمسي: أظهرت التجارب تحت ضوء الشمس الطبيعي أداءً مكافئاً تماماً للمصدر الصناعي (الضوء المرئي بطول موجة 400nm)، مما يؤكد الجدوى الاقتصادية.

· مقاومة الأغشـية الحيوية: أظهرت اختبارات التدوير لـ 5 دورات أن المحفز TFBAZالمحتوي علىZnO حافظ على 97% من نشاطه الأولي، مقارنة بـ 92% فقط للمحفز الرباعي بدون ZnO، مما يثبت فعالية أكسيد الزنك في كبح نمو الأغشية الحيوية في مياه أبراج التبريد.

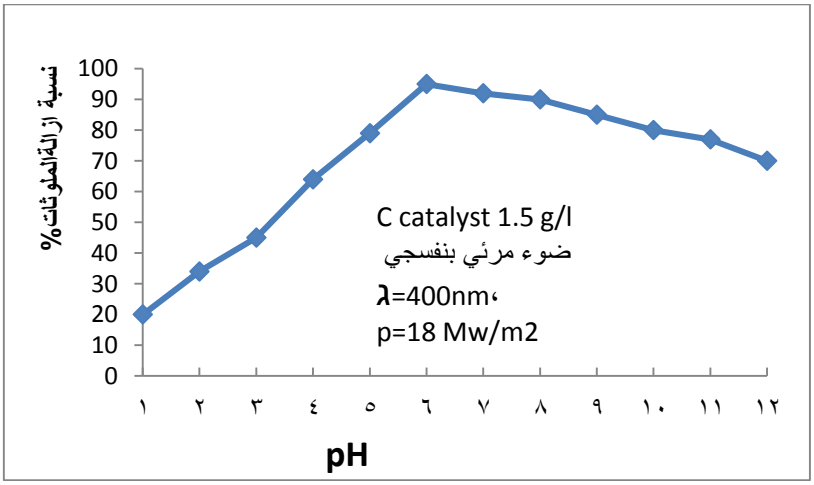
جدول(5) مواصفات وحدات المعالجة الأولية

الخاصية	عمود الكربون المنشط الحبيبي (GAC)	عمود التبادل الأنيوني	المرشح الرملي متعدد الوسائط
الوظيفة الأساسية	حماية المحفز من التسمم بآثار الزيوت والهيدروكربونات العطرية	إزالة الأنيونات المنافسة (Cl^-, SO_4^{2-}) التي تستهلك الجذور الحرة	إزالة المواد الصلبة العالقة وتقليل العكارة
المادة الفعالة	كربون منشط حبيبي من قشور جوز الهند	راتنج أنيوني قاعدي قوي (النمط الأول)	فحم فعال، رمل السيليكا، حصى خشن
حجم الحبيبات الفعال	0.5–1mm (12*40 mesh)	0.3–1.2mm	فحم 1–2mm ، رمل: 0.5–0.8mm، حصى خشنة6–13mm.
الكتثافة الظاهرية	0.4–0.55g/cm^3	0.65–0.75g/cm^3	فحم1.7–1.4: ، رمل: 2.6، حصى1.9–1.6:
المساحة السطحية (BET)	900 – 1100 m^2/g	غير محدد مسامية عالية	غير محدد
ارتفاع طبقة المادة	1–2m	0.5–2m	المجموع(0.9–1.4m). يتوزع كالتالي: فحم: 0.51m ، رمل: 0.38m ، حصى0.3m، دعامة الحصى: 12–18 بوصة
زمن التلامس	10 – 20 دقيقة	3 – 10 دقائق	5 – 15 دقيقة
طريقة التجديد	استبدال أو إعادة تنشيط حراري	محلول NaOH أو NaCl(4–10%)	غسيل عكسي بالماء والهواء
معدل التدفق السطحي	5–10 m^3/m^2/h	1–5m/h (سرعة خطية)	12–24 m^3/m^2/h
جودة المياه الخارجة	زيت وشحوم: < 1 ملغ\لتر ، COD: < 50 ملغ\لتر	كلوريدات: < 50 ملغ\لتر، كبريتات: < 100 ملغ\لتر	عكارة: < 1 NTU، TSS: < 5 ملغ/لتر

خ- العوامل المؤثرة على الأكسدة المتقدمة:

تأثير درجة الحموضة

تؤثر درجة الحموضة بشكل مهم على تفكيك الفينول والهيدروكربونات بواسطة الأكسدة الضوئية، لأنها تحدد شحنة سطح أشباه الموصلات (مثل أكسيد التيتانيوم، فانادات البزموت، أكسيد الحديد المغناطيسي) حسب نقطة الشحنة الصفرية (PZC) عند حموضة أقل من PZC، يكون سطح النواقل موجب الشحنة، مما يجذب الأنيونات، وعند حموضة أعلى، يصبح السطح سالب الشحنة ويجذب الكاتيونات. القيم الضعيفة الحمضية تعزز تكوين الأكسجين النشط وتقلل التفاعلات الجانبية، مما يسرع تفكيك الملوثات. تم اختبار تأثير الحموضة (12-3) باستخدام ضوء بطول موجي 400 نانومتر وتركيز 1.5g/L من الوسيط، وأظهرت النتائج تأثير درجة الحموضة الواضح على نسبة ازالة الملوثات من منصرفات المصافي كما في الشكل (4).



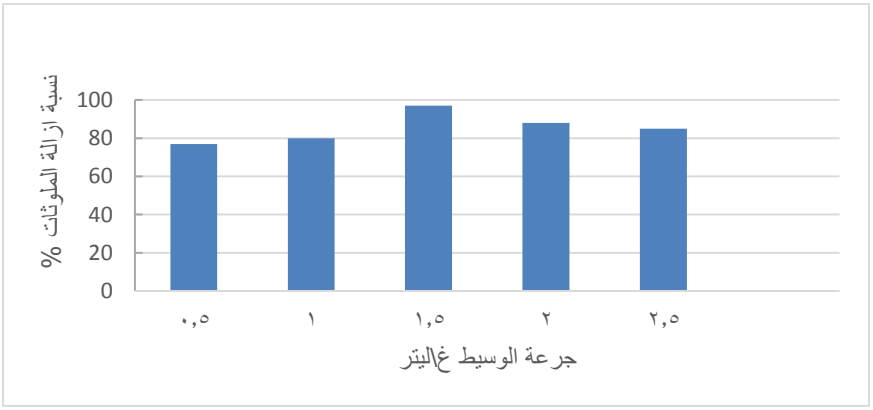
الشكل (4) تأثير الحموضة على نسبة ازالة الملوثات من منصرفات المصفاة

يبدو من الشكل **(4)** أن درجة الحموضة الابتدائية 6 تؤمن أعلى نسبة إزالة للفينول والهيدروكربونات. أخذت هذه القيمة من درجة الحموضة بعين الاعتبار في التجارب التالية.

تأثير جرعة الوسيط:

لدراسة تأثير جرعة الوسيط على نسبة ازالة الملوثات من منصرفات المصفاة، تم أخذ عينة بحجم 6 L من منصرفات المصفاة بحمص، مواصفاتها موضحة بالجدول (2). ضبطت درجة الحموضة الابتدائية للعينة على القيمة 6. تم استخدام ثلاث قيم مختلفة من تراكيز الوسيط (500 mg/L،

2000 mg/L،1000 mg/L) كل على حده لاختبار تأثير جرعة الوسيط على نسبة ازالة الملوثات من منصـرفات المصـفاة باسـتخدام ضـوء مرئي بنفسـجي بطول موجة 400nm. تم تثبيت درجة الحموضة الابتدائية على القيمة 6 وطول موجة الضوء المستخدم على القيمة 400 nm وتغيير جرعة الوسيط. تحسب نسبة ازالة الملوثات لكل قيمة من جرعة الوسيط وتمثل النتيجة بيانيا. أخذت عينات من مياه الصرف المعالجة بانتظام؛ تم حساب نسبة إزالة الفينول. وتوثيق النتائج وتوضيحها في الشكل (5).



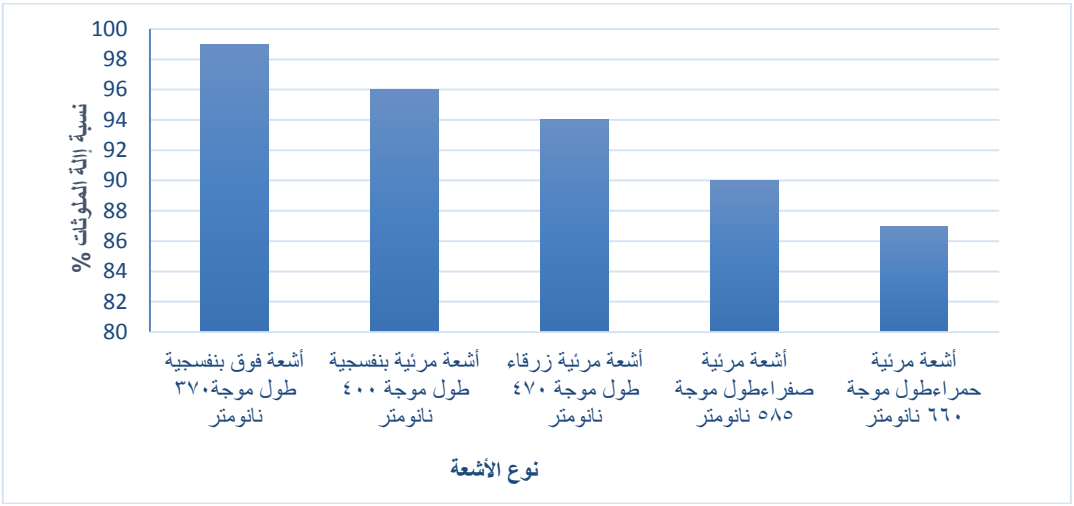
الشكل (5) تأثير جرعة المحفز على نسبة ازالة الملوثات

يُلاحظ من الشكل (5) أن جرعة المحفز الأفضل التي تحقق أعلى نسبة إزالة للفينول والهيدركربونات هي 1.5g/L، ويحقق نسـبة إزالة 97%. يؤدي رفع جرعة الوسـيط إلى ما فوق 1.5g/L إلى تقليل معدل الإزالة حتى88% . يمكن أن يعود ذلك إلى ظاهرة الحجب (تأثير الظل) التي تقلل من معدل الإزالة.

تأثير طول موجة الضوء المرئي المستخدم:

أجريت الأكسـدة المتقدمة لمنصـرفات المصـفاة باسـتخدام الوسـيط المحضـر مخبريا بتركيز 1.5g/L ودرجة حموضـة أولية6. تم اسـتخدام أطوال موجة مختلفة من الضـوء المرئي، وأشـعة فوق بنفسـجية بطول موجة 370 نانومتر، يشـمل الضـوء المرئي كل من الضـوء الأحمر المرئي بطول موجة 660 نانومتر، والضـوء الأصـفر المرئي بطول موجة 585 نانومتر، والضـوء الأزرق المرئي بطول موجة 470 نانومتر، والضوء البنفسجي المرئي بطول موجة 400

نانومتر كل على حده. تم أخذ عينات من الماء المعالج، وتم حسـاب نسـبة الإزالة. تم توثيق النتائج وتمثيلها في الشكل (6).

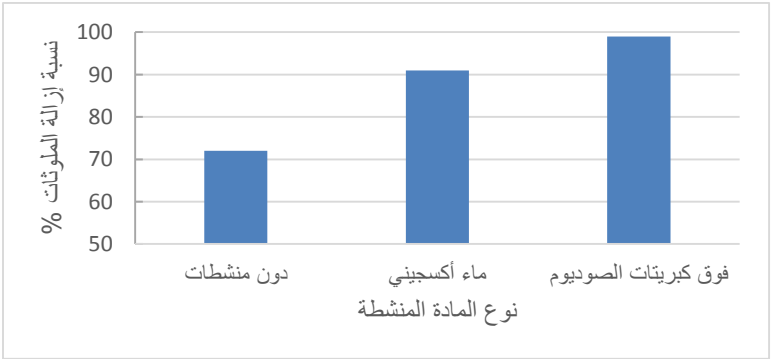


الشكل (6) تأثير نوع الأشعة على نسبة إزالة الفينول والمواد العضوية

يبدو من الشكل (6) أن الضوء البنفسجي المرئي يحقق أعلى معدل إزالة للفينول والCOD (الملوثات).

تأثير نوعية المادة المنشطة للأكسدة المتقدمة وتركيزها:

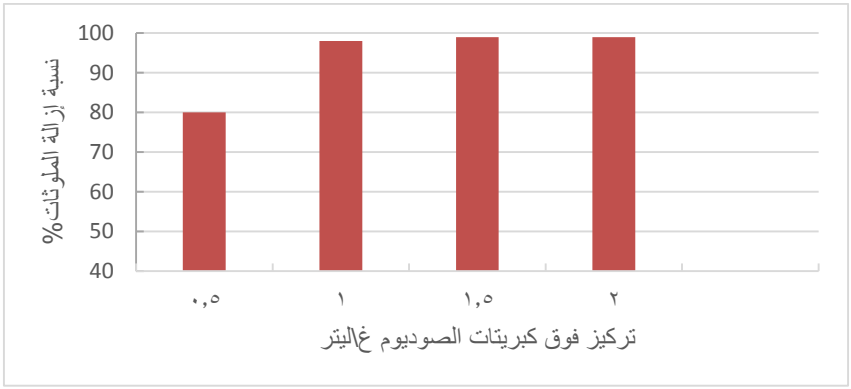
تم دراسة تأثير نوع وتركيز المواد المنشطة للأكسدة المتقدمة على إزالة الفينول والهيدروكربونات من مياه المصفاة باستخدام عملية الأكسدة الضوئية غير المتجانسة (AOP) .أُجريت التجارب باستخدام الوسيط النانوي بتركيز (1.5g/L) مع وجود فوق كبريتات الصوديوم (1g/L) كمصدر للجذور الحرة، وباستخدام الأمواج فوق الصوتية والضوء البنفسجي (400nm) كذلك أُعيدت التجارب بدون فوق كبريتات صوديوم وأخرى مع ماء أكسجيني (1g/L) تم تحليل النتائج وتوضيحها في الشكل (7).



الشكل (7) تأثير نوع المادة المنشطة على نسبة ازالة الملوثات

يظهر من الشكل البياني (7) أن استخدام فوق كبريتات الصوديوم يؤمن كفاءة أعلى في إزالة الفينول والهيدروكربونات من استخدام الماء الأكسجيني. بالإضافة إلى أن وجود فوق كبريتات الصوديوم يزيد نسبة ازالة الملوثات من 72% بدون وجود فوق كبريتات الصوديوم إلى 99% بوجود فوق كبريتات الصوديوم.

أعيدت التجارب باستخدام تراكيز مختلفة من فوق كبريتات الصوديوم تتراوح بين 50–2000 mg/L لتحديد التركيز الأفضل لفوق كبريتات الصوديوم ومثلت النتائج بالشكل (8)



الشكل(8) تأثير تركيز فوق كبريتات الصوديوم على نسبة ازالة الملوثات

يتبين من الشكل **(8)** أن التركيز الأفضل لفوق كبريتات الصوديوم هو 1.5g/L كونه يؤمن أفضل نسبة إزالة للفينول.

د- الأداء تحت ضوء الشمس واستدامة المحفز وتثمين النفايات

· التشغيل بالطاقة الشمسية: أظهرت التجارب التي أُجريت تحت ضوء الشمس الطبيعي أن المنظومة حققت نسبة إزالة للفينول تجاوزت 98% خلال 4 ساعات، وهو أداء مكافئ تماماً للأداء تحت الضوء الصناعي. هذا يؤكد أن هذه التقنية يمكن تطبيقها في وحدات معالجة حقيقية تعتمد على الطاقة الشمسية المتجددة، مما يقلل التكاليف التشغيلية والبصمة الكربونية.

· ثباتية المحفز وإعادة استخدامه: أظهرت اختبارات التدوير أن المحفز TFBA حافظ على أكثر من 95% من نشاطه التحفيزي الأولي بعد خمس دورات متتالية من الاستخدام والاسترجاع المغناطيسي.

تثمين حمأة المعالجة: نجحت عملية تحويل حمأة التخثير إلى طوب بناء (بنسبة 30% حمأة حيث تُجفف حمأة التخثير وتطحن للحصول على مسحوق ناعم، ثم تخلط بنسبة 30% حمأة مع 70%

الطين الأحمر وتُعجن مع الماء. يُكبس الخليط في قوالب تحت ضـــغط 10 طن، ويُترك ليجف 48 سـاعة. أخيراً، يُشـوى الطوب ببطء عند 900–1000°م لمدة 24 سـاعة ليكتسـب الصـلابة والمتانة المطلوبة) في إنتاج طوب مطابق للمواصـفات القياسـية، حيث تجاوزت مقاومته على الانضـغاط 9 ميجاباسكال وكان امتصاصه للماء في حدود 13%. هذا المسار لا يحل مشكلة التخلص من النفايات الخطرة فحســب، بل يحولها إلى منتج ذي قيمة اقتصــادية، مجســداً بذلك نموذجاً عملياً للاقتصــاد الدائري.

نبين فيما يلي تركيب (بالوزن %) للطين الأحمر المستخدم:

– أكسيد الحديد (Fe_2O_3): 8% ، – السيليكا (SiO_2):55%

– الألومينا (Al2O3) 17% . الرطوبة: 27% قبل التجفيف

.حجم الحبيبات: متوسط الحجم (0.3–0.2mm).

الجدول (6) مواصفات المياه الناتجة النهائية بعد المعالجة بمنظومة TFBA المتكاملة

المعامل	الوحدة	منصرفات المصفاة قـــبـــل المعالجة	منصـــرفات المصـفاة بعد المعالجة	منصـرفات أبـــــراج التبريد قبل المعالجة	منصـرفات أبـــــراج التبريد بعد المعالجة	المواصفة السورية
الـــــرقـــــم الهيدروجيني	pH	8.2	7.2	7.8	7.2	6–9
العكارة	NTU	35	3	15	3	50
المواد الصـلبة الذائبة	mg/L	6200	496	2500	280	500
الـنـاقـلـيـة الكهربائية	µS/cm	9800	980	7200	500	1000
COD	mg/L	2300	77	350	40	75
الفينولات	mg/L	28	2.4	2.5	0.9	0.02–1
الـــزيـــوت والشحوم	mg/L	1200	1.2	4	0.08	5

الكلوريدات	mg/L	2600	250	1800	170	350
الفوسفات	mg/L	15	3.5	45	5.9	20
العسر الكلي	mg/L $CaCO_3$	850	85	1100	100	–

يظهر من الجدول ان المياه المعالجة تطابق المواصفة السوري للري No. 2580 of 2008.

تعد المواصفة السورية أكثر صرامة من الامريكية خاصة فيم يتعلق بالصلب المنحل والمتطلب الكيميائي من الأكسجين والزيت والشحم والكلوريدات والفوسفات.

ذ- التحليل الإحصائي وتقييم دلالة الفروق

للتحقق من أن الفروق الملحوظة في كفاءة إزالة COD والفينولات تعود إلى التأثير الحقيقي للمحفز الخماسي (TFBAZ) وليس لمحض الصدفة التجريبية، تم إجراء تحليل التباين الأحادي باستخدام برنامج (SPSSالإصدار 26) عند مستوى ثقة 95% ($\alpha = 0.05$) تمت مقارنة الأداء النهائي بعد 180 دقيقة بين ثلاثة أنظمة: (1) TiO_2 فقط، (2) المحفز الرباعي TFBA، و (3) المحفز الخماسي TFBAZ

الجدول (7) نتائج تحليل التباين الأحادي لكفاءة إزالة COD من منصرفات المصفاة

مصدر التباين	مجموع المربعات (SS)	درجات الحرية (df)	متوسط المربعات (MS)	قيمة F المحسوبة	مستوى الدلالة (p-value)
بين المجموعات	1156.4	2	578.2	44.5	0.0002
داخل المجموعات	78.0	6	13.0	–	–
المجموع الكلي	1234.4	8	–	–	–

· **تفسير النتائج الإحصائية:**

· بما أن قيمة P المحسوبة 0.0002 أقل بكثير من 0.05، فإننا نرفض الفرضية الصفرية (التي تنص على عدم وجود فروق بين أداء المحفزات).

· الخلاصة الإحصائية: هناك دلالة إحصائية قوية جدا تؤكد أن إضافة فانادات البزموت وأكسيد الزنك إلى المحفز تُحدث تحسناً حقيقياً وملحوظاً في كفاءة الإزالة، وليست ناتجة عن خطأ عشوائي في القياس.

5. الاستنتاجات والتوصيات

نجح هذا البحث في تطوير وإثبات جدوى منظومة تكنولوجية مستدامة ومتكاملة لمعالجة منصرفات المصافي وأبراج التبريد، محققاً الإسهامات التالية:

1. ابتكار محفز فعال: تخليق مركب نانوي خماسي ($TiO_2/Fe_3O_4/BiVO_4/ZnO/AC$)يجمع بين التحفيز المرئي، الفصل المغناطيسي، ومقاومة الأغشية الحيوية في كيان واحد.

2. تكامل المعالجة: تصميم سلسلة معالجة أولية متقدمة ($CaO/FeCl_3$/Bentonite/PAM) مصممة خصيصاً لطبيعة مياه المصافي الغنية بالمستحلبات، مما يضمن حماية المحفز النانوي ورفع كفاءته.

3. تثمين النفايات: إثبات إمكانية تحويل نفايات قشور الجوز إلى كربون منشط فعال، ووسيط خامس أكسيد الفاناديوم المستهلك إلى فانادات البزموت النشطة، وحمأة المعالجة الخطرة
إلى طوب بناء مطابق للمواصفات.

4. الاستدامة: إثبات التشغيل الفعال للمنظومة تحت ضوء الشمس الطبيعي، مما يقلل من البصمة الكربونية والتكاليف التشغيلية.

توصيات مستقبلية: دراسة الجدوى الاقتصادية التفصيلية لتطبيق المنظومة على نطاق صناعي، وتطوير تصميم مفاعل ضوئي مستمر لتعزيز الإنتاجية في المصافي.

References

[1] Coimbra, R. N., et al. "Treatment of oil refinery wastewater by advanced oxidation processes." Journal of Hazardous Materials, 2020.

[2] Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Journal of Hazardous Materials, 393, 122383. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

[3]Mehrjouei, M., et al. "A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater." Chemical Engineering Journal, 2015.

[4] [Fujishima, A., & Honda, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." Nature, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, 1972. https://doi.org/10.1038/238037a0

[5]Chen, X., & Mao, S. S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." Chemical Reviews, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959, 2007. https://doi.org/10.1021/cr0500535

[6] Kudo, A., & Miseki, Y. "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting." Chemical Society Reviews, vol. 38, no. 1, pp. 253-278, 2009. https://doi.org/10.1039/B800489G

[7]Park, Y., McDonald, K. J., & Choi, K.-S. "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation." Chemical Society Reviews, vol. 42, no. 6, pp. 2321-2337, 2013. https://doi.org/10.1039/C2CS35342D

[8] Shen, S., Wang, M., Zhang, L., & Yan, B. "Magnetic nanoparticles for wastewater treatment: A review." Journal of Environmental Management, vol. 146, pp. 230-243, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.051

[9]Chen, D., Yang, X., Ding, Z., & Wang, S. "Adsorbent–catalyst composite materials for water treatment: Mechanisms and applications." Environmental Science & Technology, vol. 50, no. 17, pp. 9439-9453, 2016. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01654

[10]Wang, S., et al. "New understanding on the different photocatalytic activity of wurtzite and zinc-blende CdS." Applied Catalysis B: Environmental, vol. 168, pp. 448-457, 2015.

[11] Li, J., et al. "Constructing solid-state Z-scheme photocatalytic systems based on ultrathin g-C_3N_4 and $BiVO_4$ for efficient dye degradation." Chemical Engineering Journal, vol. 399, p. 125815, 2020.

[12] Wang, Y., et al. "Carbon quantum dots decorated TiO_2 mesoporous microspheres for enhanced photocatalytic degradation of dyes under visible light." Journal of Alloys and Compounds, vol. 834, p. 155071, 2020.

[13] Li, H., et al. "A novel p-n heterojunction of $BiVO_4$/TiO_2/GO composite for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity." Materials Letters, vol. 263, p. 127235, 2020.

[14]Chong, M. N., et al. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review." Water Research, vol. 44, no. 10, pp. 2997-3027, 2010.

[15] Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. "TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review." Applied Catalysis B: Environmental, vol. 49, no. 1, pp. 1-14, 2004.

[16] Daneshvar, N., et al. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 162, no. 2-3, pp. 317-322, 2004.

[17]Braham, R. J., & Harris, A. T. "Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors." Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 48, no. 19, pp. 8890-8905, 2009.

[18] Anipsitakis, G. P., & Dionysiou, D. D. "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants." Environmental Science & Technology, vol. 38, no. 13, pp. 3705-3712, 2004.

[19] Kobya, M., et al. "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes." Journal of Hazardous Materials, vol. 100, no. 1-3, pp. 163-178, 2003.