

إزالة المركبات النفطية من المياه الملوثة باستخدام تقانة الأغشية

د. لينا الوعري*

د. عادل عوض**

د. تميم علي***

د. علي محمد علي****

د. زكي العجي*****

(تاريخ الإيداع 29 / 12 / 2019. قُبل للنشر في 1 / 11 / 2020)

□ ملخص □

تترافق الصناعات النفطية بتسرب العديد من الملوثات النفطية التي تنتشر في التربة والماء والهواء، والتي تعتبر ذات اضرار كبيرة على البيئة والانسان. تعتبر تقانة الأغشية من التقنيات الحديثة الصديقة للبيئة والفعالة في إزالة هذه المركبات. هدف هذا البحث إلى إزالة المركبات النفطية الموجودة بتركيز منخفضة في المياه الملوثة بها. تم إجراء التجارب على أغشية تجارية وتم العمل على تحسينها بهدف زيادة كفاءتها، ولكن بقيت فعالية هذه الأغشية التجارية وحتى بعد تحسينها منخفضة في إزالة الملوثات من المياه. في المرحلة الثانية تم العمل على تصنيع أغشية جديدة وتحسين فعاليتها من خلال استخدام حبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية وتم دراسة فعاليتها في إزالة الملوثات النفطية من المياه الملوثة وهي بحالة مستحلب، بطريقتي النهاية الميتة والتيار المتعاكس. كانت هذه الأغشية فعالة في إزالة المواد النفطية من المياه الملوثة بالطريقتين، حيث وصلت نسبة الإزالة إلى 97%. وتبين أن إضافة حبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية المحسنة بالأرجنين قد زاد من كمية المياه المتدفقة من الغشاء.

الكلمات المفتاحية: أغشية، مياه ملوثة، مواد نفطية.

* دكتورة، قسم الكيمياء البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

** أستاذ، قسم الهندسة البيئية، كلية الهندسة المدنية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية

*** أستاذ، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية

**** أستاذ، قسم تقانة الأغذية، كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، طرطوس، سورية

***** باحث رئيس، شعبة تقانة البوليمرات، قسم التقانة الإشعاعية، هيئة الطاقة الذرية، سورية، اللاذقية، سورية.

Removal of Oil Compounds from Polluted Water Using Membrane Technology

Dr. Lina Alwary*
Dr. Adel Awad**
Dr. Tamim Alia***
Dr. Ali Ali****
Dr. Zaki Alaji*****

(Received 29 / 12 / 2019. Accepted 1 / 11 / 2020)

□ ABSTRACT □

The oil industries are accompanied by the issuance of many oil pollutants that are spread between soil, water and air, which are considered to be of great harm to the environment and people. Membrane technology is an environmental friend, and one of modern technologies that removes these compounds. This research aimed to remove pollutants present in low concentrations in the water contaminated with them. Experiments were carried out on commercial membranes and work was done to improve them with the aim of increasing their effectiveness, but the effectiveness of these commercial membranes and even after improving them remained low in removing pollutants from the water. In the second stage, work was done to manufacture new membranes and improve their effectiveness through the use of titanium nanoparticles and their effectiveness in removing oil pollutants from the contaminated water in them and in the case of an emulsion was studied, using the dead end methods and the opposite current, and these membranes were effective in removing emulsified oil from the contaminated water in both ways, the removal rate was 97%. It was found that adding the improved titanium oxide nanoparticles with arginine increased the amount of water flowing through the membrane.

Keywords: Polluted water, Petroleum oil, Membrane.

*Dr, Marine Chemistry Department, Higher Institute for Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, Environmental Engineering Department, Civil Engineering Faculty, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Professor, Environmental Chemistry Department, Higher Institute for Environment Research, Tishreen University, Lattakia, Syria..

****Professor, Food Technology Department, Faculty of Technology, Tartus University Tartous, Syria.

*****Researcher, Polymer Technology Division, Department of Radiation Technology, Atomic Energy Commission of Syria, Syria.

مقدمة:

يعتبر الوقود الأحفوري هو الوقود الأكثر انتشاراً منذ أكثر من قرن وحتى هذا اليوم. تترافق الصناعة القائمة على الوقود الأحفوري بانتشار كثير من الملوثات، وتعتبر المياه الملوثة بالنفط من أهم هذه الملوثات البيئية والتي تؤثر سلباً على النظم البيئية المختلفة، والتي تصل إلى المياه الجوفية في أغلب الأحيان. يوجد العديد من التقنيات التي تستخدم للتخلص من هذه الملوثات، مثل تقنيات فصل هذه الملوثات، كالطرائق التي تعتمد على الجاذبية الأرضية، ضبط pH، الطرد المركزي، الإزالة الكهروستاتيكية. على الرغم من التطبيقات الكثيرة للطرائق السابقة فهي تعتبر غير فعالة في فصل قطرات النفط ذات الحجم الميكروي ومستحلبات نفط في الماء [1].

نتجه الدراسات الحديثة إلى التركيز على استبدال طرائق الفصل التقليدية بعمليات تعتمد على الأغشية بهدف تحسين كفاءة الفصل [4-2]. بات صنع أغشية فصل من التقانات الهامة في معالجة المياه الملوثة بالنفط [5]. تعتبر المياه المرافقة (Produced water, PW) منتج ثانوي لعمليات الحفر [6]. تحتوي مياه الإنتاج على آلاف المركبات الكيميائية التي يختلف تركيبها وتركيزها تبعاً لعدة عوامل، مثل الخصائص الجيولوجية للمنطقة التي يخترن فيها النفط أو الغاز، كما تختلف تبعاً للبتنر ولفتره دخوله في الإنتاج، وتزداد مع ازدياد عمر البئر، وقد تصل إلى 98% من كمية الموائع المتدفقة من البئر [8-6].

إضافة إلى مياه الإنتاج، تنتج كمية كبيرة من المياه الملوثة بالنفط خلال عمليات نقل النفط وتخزينه، إضافة إلى الكميات التي تنتج في مصافي تكرير النفط، تختلف هذه المياه عن مياه الإنتاج بأن مياه هذه العمليات تحتوي على الكثير من المركبات الكيميائية الناتجة من عمليات تحول المركبات النفطية والتي لا توجد في مياه الإنتاج مثل الفينولات، أمونيا، BTEX (بنزن، تولوين، إيثيل بنزن، كزابلين)، H_2S [9,10].

تتم معالجة مياه الإنتاج بعدد من المعالجات الأولية والثانوية والبيولوجية، وتتبع في بعض الأحيان بالمعالجة الثالثة. تدخل تكنولوجيا الأغشية ضمن المعالجة الثالثة، وهي منتشرة على نطاق واسع في صناعة النفط والغاز. تختلف هذه الأغشية بخصائصها، وتتعدد ميزاتها في معالجة المياه لذلك لابد من اختيار الغشاء المناسب للتطبيقات المختلفة من الأنواع المنتشرة للأغشية:

- الأغشية مايكروية الفلتره MF: يصل قطر المسام حتى $0.1\mu m$ تزيل المواد الصلبة المعلقة والبكتيريا وبعض الفيروسات.
 - الأغشية فائقة الترشيح UF: تزيل الفيروسات والبروتينات والغرويات.
 - الأغشية نانوية الفلتره NF: انتقائية من أجل الشوارد ثنائية التكافؤ والمركبات المنحلة.
 - أغشية التناضح العكسي RO: عادة تسمح للماء بالعبور.
- تقسم الأغشية إلى نوعين تبعاً للمادة التي تصنع منها: سيراميكي وبوليميري.

أ. الأغشية السيراميكية أو اللاعضوية

تصنع من مواد مثل السيلكا، أكاسيد المعادن، أو الكربون، وهي ذات ثباتية كيميائية وحرارية فائقة، وتعتبر من التقنيات البارزة في استرداد النفط في الصناعات النفطية [13-11]. على عكس الأغشية البوليميرية، فإن الأغشية السيراميكية لا تعاني من الانتاج بوجود المذيبات [16-14].

من العقبات التي تعيق استخدام الأغشية السيراميكية هي كلفة إنتاجها العالية ووزنها الكبير. كما أن تحسين الأغشية السيراميكية من أجل الإقصاء الجزيئي (Molecular Weight Cut-Off (MWCO) أصعب منه في حالة الأغشية البوليميرية.

ب. الأغشية البوليميرية

تستخدم الأغشية البوليميرية في العديد من عمليات الفصل في الصناعة. هناك طيف واسع من البوليميرات يمكن استخدامه مثل مشتقات السيللوز، بولي فينيلدين فلورايد PVDF، بولي سلفون PS، بولي إيثيلين سلفون PES، بولي أكريلونتريل PAN، بولي نترا فلورو إيثيلين PTEF، بولي فينيل كلورايد PVC. يمكن تصنيع الأغشية البوليميرية إما من مواد بوليميرية نقية، أو من خليط من المركبات لتحسين أداء الغشاء [17]. تعاني هذه الأغشية من الانسداد بالملوثات في مياه الإنتاج وهذا يقلل من كفاءة الغشاء ويزيد من تكاليف العملية. تركز العديد من الأبحاث على تحسين العمليات الموجودة وعلى تطوير ممانعة انسداد الأغشية. [18,19].

توجد الكثير من الدراسات على مستوى العالم تركز على استخدام الأغشية في معالجة المياه الملوثة بشكل عام، كما تركز بعض هذه الأبحاث على معالجة المياه الملوثة بالمركبات النفطية. تمت دراسة معالجة المياه الملوثة بالنفط باستخدام غشاء بولي فينيلدين فلورايد المطعم ببولي فينيل بيروليدين وتم التوصل إلى تحسين أداء الفصل لأغشية البولي فينيلدين فلورايد المطعم أثناء تطبيقها لمعالجة المياه النفطية (صرف المصافي والصناعات النفطية) مقارنة بأداء الأغشية غير المطعم، كما تم التوصل إلى إزالة الانسداد واستعادة 90% من التدفق باستخدام محلول مائي 3% من هيدروكسيد الصوديوم [20]. كما تضمنت بعض الدراسات معالجة المياه الملوثة بالنفط باستخدام الترشيح بالتدفق المتصالب. أظهرت النتائج أنه بزيادة معدل التدفق المتصالب يزداد تدفق الرشاحة بشكل ملحوظ، ولكن حيز (رفض مرور) النفط كنسبة مئوية يتناقص، كما أن تغير مورفولوجية السطح من خلال الإضافات مختلفة الوزن الجزيئي تؤثر على تدفق الرشاحة، بالتالي على حيز النفط [21].

كما ركزت بعض الدراسات على إزالة المركبات النفطية التي تشكل مستحلباً مع المياه لأن فصل هذه المركبات عن الماء صعب بالطرائق التقليدية. أظهرت نتائج الدراسة أن المستحلبات الثابتة بعوامل فعالية كاتيونية تسببت بسد أغشية UF المشحونة سلباً، وذلك تبعاً لقوى جذب الكهراء الساكنة، بينما أظهرت المستحلبات المستقرة بعوامل أنيونية ومتعادلة قدرة أقل على سد أغشية NF. أظهرت اختبارات جودة الرشاحة بأن عمليات أغشية NF أعطت رشاحة أفضل من عمليات أغشية UF [22]. وتوصلت بعض الدراسات إلى إنتاج أغشية يمكن من خلالها فصل النفط من مزيج (نفط-ماء) بكفاءة إزالة وصلت إلى 99% [23]. تم تطوير طريقة لانسج غشاء سيللوزي مسامي من رتبة النانو ومصنوع من مواد متجددة وهي قواقع حيوان الغلالة (حيوان بحري من اللاقاريات). حضرت ألياف السيللوز النانو للوربية بالتحلل الحمضي (acid hydrolysis) وشكلت بواسطة ترشيح معلق بلورات السيللوز على مرشح نابلون 0.22 µm تحت الفراغ (vacuum-assisted filtration) لتتحرك بلورات السيللوز النانوية بحرية وتملاً مسامات المرشح النابلوني معطية بنية خيطية غير متناظرة، ثم جففت ليتم الحصول على غشاء TCNC يتميز بخصائص ألفة شديدة للماء وكره للشديد للنفط في الوسط المائي. أظهرت هذه الأغشية فعالية كبيرة في فصل النفط عن الماء في مستحلب نفط / ماء [24]. ويهدف معالجة مياه إنتاج النفط، مررت هذه المياه على مرشحات خشنة كمعالجة أولية، ثم على غشاء مايكرو (خليط من سيللوز الاستر). أزلت عمليات MF كل من الفينول Phenol والشحوم Grease والنفط Oil و الكربون العضوي الكلي TOC والاحتياج الكيميائي للأكسجين COD بالنسب التالية 35% و 25% و 92% و 35% على التوالي. استخدم لاحقاً مفاعل رفع الهواء (air-lift reactor) الحاوي على حبيبات البولي ستايرين لإجراء التحلل البيولوجي، وتبين أنه بدمج أغشية المايكرو والمعالجة البيولوجية يتم زيادة نسبة التنقية بدرجة كبيرة، وتم التوصل إلى أن استخدام أغشية المايكرو لوحدها غير فعالة في معالجة مياه الإنتاج بسبب الانسداد الكبير

في الأغشية الميكروية [25]. وبالرغم من فعالية الأغشية في إزالة المواد النفطية من المياه تبقى مشكلة انسداد هذه الأغشية من المشاكل التي تعاني منها هذه التقنية حيث كانت نسب الاستعادة منخفضة نسبياً [26]، وركزت الكثير من الدراسات على إيجاد حلول فعالة لهذه المشكلة، وركزت بعض الأبحاث على دراسة عدة طرائق لاستعادة التدفق الأولي إما بالغسيل بماء منزوع الشوارد، أو الغسيل بحمض كلور الماء أو بالقلوي هيدروكسيد الصوديوم [27]. بينما اتجهت أبحاث أخرى إلى دراسة مقاومة الانسداد للأغشية، والعمل على تحسين سطح الغشاء عبر انتقال ذرة بلمرة جذرية عبر عمليات التطعيم. فارتت الدراسة بين الغشاء قبل التطعيم وبعده. أظهر الغشاء المطعم تدفقاً أقل للمياه، وذلك تبعاً لتغطية المسام بالبوليمرات المطعمة. بعد عملية الغسيل للغشاء المحسن استعيد 100% من التدفق بينما كانت نسبة الاستعادة للغشاء غير المحسن 81% بعد الغسيل بالماء. كانت النتيجة اللافتة هي استعادة سماحية التدفق 100%، أي أن هذا الغشاء المحسن مقاوم للانسداد. وتابع فريق البحث نفسه دراسة مقاومة الانسداد مع كثافة التطعيم، وتبين أنه بزيادة كثافة التطعيم تنخفض سماحية التدفق. لقد تبين أنه عندما يكون التدفق الأولي صغير فهو أفضل على المدى البعيد عندما يؤخذ بعين الاعتبار انخفاض التدفق والغسيل [28,29].

كما ركزت بعض الدراسات على تحسين سطح الأغشية (UF, RO) عبر عملية بلمرة بالدوبامين لجعل السطح أكثر هيدروفيلية ومقاوم للانسداد، ثم بالتفاعل مع PEG-NH₂ وتحسنت سماحية التدفق TMP بالأغشية غير المحسنة. بالنسبة لأغشية UF، أما أغشية RO فقد تحسنت في رفضها للملوحة [30].

أهمية البحث وأهدافه:

يوجد في سورية عددٌ كبيرٌ من الصناعات النفطية مثل عمليات استخراج النفط ونقله وتخزينه وصناعة تكرير النفط إضافةً إلى مصانع أخرى تطلق كميات كبيرة من الملوثات النفطية وتزداد هذه الكميات باطراد. إمكانية التخلص من هذه الملوثات بطرائق المعالجة التقليدية قليلة الفعالية ولا تحقق إزالة هذه الملوثات إلى الحدود المقبولة، كما لا تستطيع الأحياء الدقيقة تفكيكها بل على العكس تعمل بعض هذه الملوثات على تسميم الأحياء الدقيقة المستخدمة في المعالجة الحيوية لمياه الصرف، لذلك من الضروري تنقية هذه المياه لإعادة استخدامها بهدف الحفاظ على مصادر المياه، وحماية البيئة. يهدف هذا البحث إلى:

- التوصل إلى استخدام تقنية ذات كفاءة عالية في معالجة المياه الملوثة بعد معالجتها بالطرائق التقليدية والحصول على مياه ذات جودة تسمح باستخدامها في الري والاستخدامات الأخرى.
- تصنيع أغشية بوليميرية محلية ذات كفاءة عالية في إزالة الملوثات النفطية الحصول على مياه عالية النقاوة بإزالة المركبات العضوية الموجودة بتركيز منخفضة وغير المسموح بوجودها في المياه. وأن تكون هذه الأغشية قابلة لإعادة التنشيط بدرجة كبيرة مما يفسح المجال أمام إعادة استخدامها وبالتالي خفض تكاليف معالجة المياه الملوثة بالملوثات النفطية صعبة التفكك.
- الاستفادة من تقنية التطعيم في رفع كفاءة الأغشية وزيادة قدرتها في تخليص المياه من الملوثات النفطية.

طرائق البحث ومواده:**1. المواد الكيميائية المستخدمة**

تم استخدام نوعين من الأغشية التجارية هما PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) و (Poly Propylene) بقطر 25mm وبحجم مسام $0.45\mu\text{m}$ من شركة Teknokroma (إسبانيا)، كما استخدمت لتحسين الأغشية محاليل 0.5mol/l KOH و $0.1\text{wt}\%$ KMnO_4 وحمض الأكريليك وكذلك حمض الكبريت. استخدم بولي إيثيلين غليكول PEG (poly(ethylene glycol)) بوزن جزيئي $10,000\text{g/mol}$ من شركة (الهند)، محلول نترات بوتيل أورثو تيتانات (tetrabutyl orthotitanate) (TBOT) من SIGMA-ALDRICH (USA) كمصدر لحبيبات التيتانيوم النانوية، حمض الخل، محلول دي ميثيل فورم أميد (DMF) Dimethyl formamide من Merck (Germany)، بولي أكريلو نتريل (polyacrylonitrile) (PAN) Merck (Germany) وبولي فينيل بيروليديون (polyvinylpyrrolidone) (PVP) تجاري من إيران، مسحوق الأرجينين SIGMA- arginine ALDRICH (USA)، زيت آليات تجاري من شركة (Behran Oil, Iran).

2. التجهيزات**1.2. جهاز الترشيح**

تم استخدام جهازي ترشيح الأول جهاز ترشيح مصنع محلياً لإجراء تجارب الترشيح على الأغشية التجارية والمحسنة، وهو جهاز يعمل وفق طريقة النهاية الميتة، ويتكون من وحدة الترشيح التي يتم تثبيت الغشاء ضمنها، ومضخة للسائل، مع صمامات للتحكم بكمية التغذية وضغط التغذية. إضافة إلى استخدام جهاز ترشيح يعمل بطريقتي التيار المتصالب والنهاية الميتة، وهو جهاز يكون من وحدة ترشيح مع مضخة لضغط السائل لضغوط عالية تصل إلى 14 ضغط جوي، وساعة لقياس ضغط التغذية، مع صمامات للتحكم بضغط تيار التغذية وكمية التغذية كما يبين الشكل (2).



الشكل (1): جهاز ترشيح يعمل بطريقتي التيار المتصالب والنهاية الميتة (إيران-جامعة أصفهان التكنولوجية).

2-2. سكين قشط الأغشية

وهو جهاز من الستانلس ستيل مصنع يدوياً يمكن معايرته بدقة لتحديد سماكة الغشاء المراد تصنيعه مدرج بدقة $10\mu\text{m}$.

2-3. جهاز قياس زاوية تلامس الماء

تم قياس هيدروفيلية الغشاء من خلال قياس زاوية تلامس الماء باستخدام جهاز قياس زاوية تلامس الماء Sharif Solar موديل CA-500A.

2-4. السبيكتروفوتومتر

تم تحديد تركيز حمض الكافيك (Caffeic Acid) باستخدام جهاز السبيكتروفوتومتر نوع SHIMADZU-UV (1700). تم تحديد كمية النفط الإجمالية في المياه الملوثة باستخدام جهاز سبيكتروفوتومتر Rayleigh- UV 2601.

3- طرائق العمل**3.1 تحسين الأغشية التجارية PTFE و PP**

ولذلك تمت محاولة لتحسين الغشاء بواسطة بولي إيثيلين غليكول من خلال غمسه في محلول محلول PEG % 0.5 ثم يغسل بماء منزوع الشوارد ليتم اختباره بعد ذلك، ولكن هذه المعالجة لم تحسن من فاعلية الغشاء في إزالة المادة المدروسة (Caffeic Acid). وكذلك تمت محاولة لتحسين أداء أغشية البولي بروبيلين من باستخدام الأكريليك أسيد؛ حيث حضر محلول من اكريليك أسيد مع حمض الكبريت (5ml من أكريليك أسيد وتمديده حتى 50 ml بـ H₂SO₄). ثم غمس الغشاء في المحلول لمدة 24 ساعة

3.2 تحضير أغشية Polyacrylonitrile PAN المحسنة

تم تحضير أربعة أغشية من البولي أكريلو نتريل (Polyacrylonitrile PAN) تختلف فيما بينها بنسبة حبيبات أكسيد التيتانيوم المحسنة بالآرجنين (arginine)، وفق الآتي:

M₀: PAN بدون إضافات

M₁: PAN المحضر بإضافة أكسيد التيتانيوم بنسبة 0.1% وزناً

M₂: PAN المحضر بإضافة أكسيد التيتانيوم بنسبة 0.3% وزناً

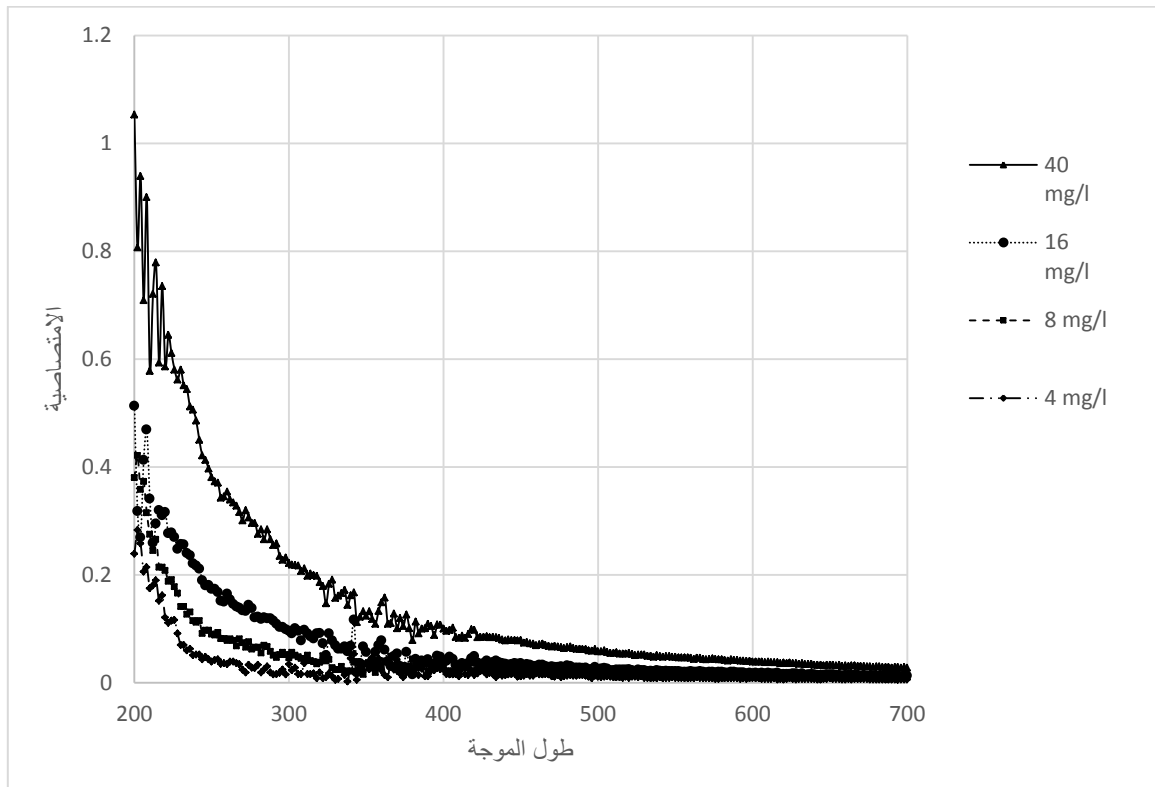
M₃: PAN المحضر بإضافة أكسيد التيتانيوم بنسبة 0.5% وزناً

3.3 قياس تراكيز حمض الكافيك Caffeic acid

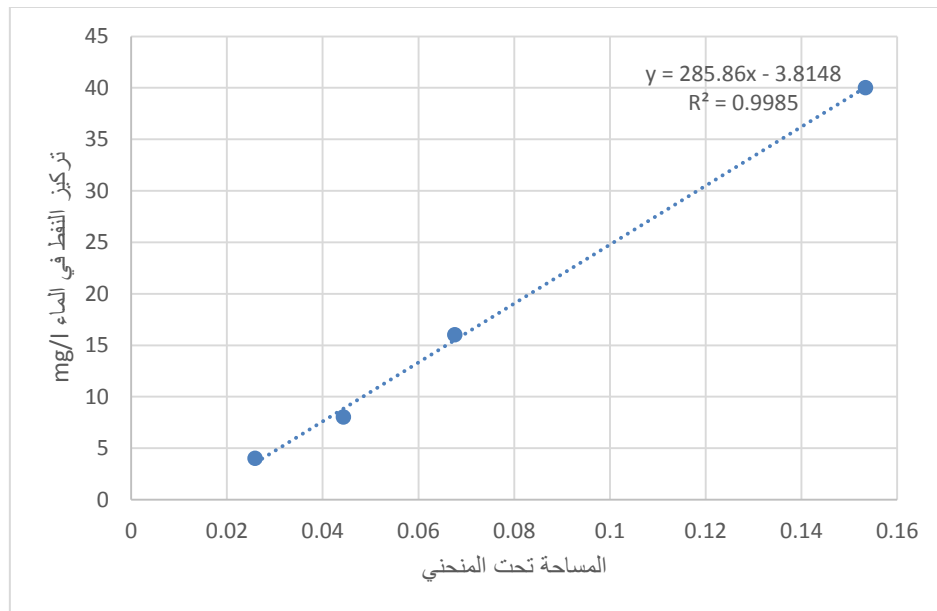
تم تحضير سلسلة عيارية من هذا المركب ورسم منح منحنى عند طول موجة 270 nm، وتم استخدام هذا المنحني لقياس تركيز المركب في المحاليل المختلفة من خلال قياس امتصاصية المحلول عند طول الموجة المذكور ومقارنته مع منحنى المعايرة.

3.4 تحديد كمية الزيت الإجمالية في مستحلب زيت-ماء

تم تحديد كمية النفط الإجمالية في المياه الملوثة من خلال تحضير خليط مستحلب ماء نפט بتركيز 400 mg/l من خلال إضافة زيت المحركات الذي يستخدم في الأبحاث العلمية كنموذج للمركبات النفطية التي تلوث المياه [31]، وتم الحصول على خليط متجانس من خلال خلطه باستخدام خلاط ميكانيكي لمدة 30 دقيقة بسرعة 100 دورة/دقيقة. تم تحديد كمية النفط الإجمالية في المياه الملوثة من خلال إجراء مسح لمقدار امتصاصية المستحلب المشكل ضمن المجال 200 – 700nm بخطوة مقدارها 2 nm باستخدام جهاز سبيكتروفوتومتر Rayleigh- UV 2601 [32]. وتم حساب تركيز الزيت ضمن الماء من خلال رسم منحنى المعايرة لتراكيز مختلفة للنفط ضمن الماء وكانت خطية الطريقة عالية ومربع عامل الارتباط $R^2 = 0.9985$ (الشكلين 2 و3).



الشكل 2: امتصاصية تراكيز مختلفة من مستحلب زيت/ماء ضمن المجال 200 – 700 nm.



الشكل 3: منحني المعايرة المستخدم في حساب نسبة الزيت في الماء في مستحلب زيت/ماء

واستخدم منحني المعايرة (الشكل 6) لقياس كمية الزيت في الماء الداخل إلى الغشاء وكميته في الماء الراشح وفي التيار الراجع.

النتائج والمناقشة:

1. تراكيز المواد النفطية في مياه الصرف من مصافي تكرير النفط

أخذت من مخبر مصفاة بانياس بيانات عن تراكيز المواد البترولية في المياه الداخلة إلى محطة المعالجة في المصفاة، والمياه الداخلة إلى أحواض المعالجة البيولوجية، ومن ثم المياه المطروحة إلى البحر وقياسات الـ COD (ppm) لهذه المياه، وذلك من شهر آب من عام 2017 حتى شهر كانون الثاني من العام 2018. حيث لوحظ أن متوسط تراكيز المواد البترولية في المياه المطروحة إلى البحر بعد محطة المعالجة هي حوالي 7 ppm على مدى فترة أخذ القياسات، ولكنها ترتفع في بعض الحالات إلى تراكيز كبيرة نسبياً، (وصلت في إحدى الحالات إلى حوالي 40 ppm)، كما نجد أن قيم COD في المياه المطروحة إلى البحر ترتبط إلى حد كبير بتراكيز المواد النفطية وكان متوسط قيمها ضمن الفترة المقاسة حوالي 81 ppm ولكنها ترتفع أحياناً قليلة لتصل إلى 221 ppm (الجدول 2). ونجد من خلال (الجدول 2) ان محطة المعالجة تخفض تراكيز المواد النفطية التي تصل إليها بتراكيز عالية إلى تراكيز منخفضة جداً من خلال المعالجة الفيزيائية والكيميائية والحيوية، وتتخلص من المياه الناتجة من خلال طرحها إلى البحر، من خلال ما سبق نجد ان استخدام المعالجة بالأغشية يمكننا من التخلص بشكل شبه نهائي من المواد النفطية المتبقية في المياه لإعادة استخدامها في مجالات مختلفة، وفي الوقت نفسه ستكون المعالجة اقتصادية بسبب انخفاض تراكيز المواد النفطية الموجودة في المياه النهائية التي يتم صرفها.

الجدول 2: تراكيز المشتقات النفطية خلال مراحل معالجة مياه الصرف في مصفاة بانياس للنفط خلال الفترة آب 2017 - كانون الثاني 2018 (محطة المعالجة في مصفاة بانياس).

COD (ppm)	مواد بترولية (ppm)				الفترة الزمنية	
	مياه البحر	مياه البحر	احواض تعويم	مياه خارجة		
83.20	6.30	30.15	164.10	2194.40	min	آب 2017
221	10.7	38	232	3265	max	
56.93	6.14	29.73	131.82	1661.80	min	أيلول 2017
94	8.9	35	165	2250	max	
90.00	6.73	29.78	169.13	2564.70	min	تشرين الأول 2017
188	9.9	38	186	3560	max	
74.62	7.58	26.95	155.52	2281.95	min	تشرين الثاني 2017
172	40.1	36	179	3015	max	
121.44	9.00	24.89	138.61	2785.78	min	كانون الأول 2017
200	11.9	40	165	3920	max	
59.72	6.53	17.83	121.47	2305.70	min	كانون الثاني 2018
125	10	25	236	2640	max	
80.99	7.04	26.56	146.78	2299.05	المتوسط العام	
221	40.1	40	236	3920	الحد الأعظم	

2. اختبار أغشية تجارية في فصل المركبات الفينولية (Caffeic acid) والعمل على تحسينها

تم اختبار قدرة كل من بولي بروبلين (Poly Propylene) PP وبولي تترافلورو الإيثيلين (Poly Tetra Fluoro Ethylene PTEF) التجارية على فصل المركبات الفينولية، كما تم العمل على تحسين قدرتها من خلال إخضاعها لبعض المعالجات المخبرية. استخدم في هذه التجارب المركب الفينولي (Caffeic Acid)، وهو مركب عضوي يحتوي على الوظيفة الفينولية وحمض الأكريليك (وهو حمض كربوكسيلي غير مشبع).
يبين الجدول (3) مقارنة بين قدرة أغشاء PTEF قدرة على احتجاز المركب المدروس قبل وبعد التحسين ببولي إيثيلين غليكول (PEG) حيث تبين أن هذه المعالجة لم تحسن من أداء الغشاء.

الجدول 3: إزالة Caffeic acid باستخدام PTEF التجاري والمحسن.

غشاء PTEF-g-PEG التجاري المحسن			غشاء PTEF التجاري		
الإزالة %	التركيز الخارج (ppm)	التركيز الداخل (ppm)	الإزالة %	التركيز الخارج (ppm)	التركيز الداخل (ppm)
16	4.2	5	44.32	4.88	5
2.9	9.71	10	17.92	7.88	10
8	13.8	15	20.713	9.78	15

تم اختبار غشاء تجاري آخر وهو البولي بروبلين التجاري في إزالة المركب المدروس (Caffeic Acid)، وتبين أنه أكثر فاعلية من PTEF وخفض الملوثات بنسبة تتراوح بين 20 - 44 % تبعاً للتركيز الابتدائي. وتم اختباره من جديد في احتجاز المركب الفينولي السابق وذلك بتطبيق فرق ضغط 500 m bar. أظهرت النتائج تحسن أداء الغشاء ووصلت كفاءة الفصل إلى 50 % (الجدول 4).

الجدول 4: إزالة Caffeic acid بواسطة غشاء البولي بروبلين التجاري والمحسن

غشاء PP-g-AA التجاري المحسن			غشاء PP التجاري		
الإزالة %	التركيز الخارج (ppm)	التركيز الداخل (ppm)	الإزالة %	التركيز الخارج (ppm)	التركيز الداخل (ppm)
51.94	2.403	5	44.32	2.784	5
39.77	6.023	10	17.92	8.208	10
50.55	7.418	15	20.71	11.893	15

بالرغم من ارتفاع نسبة الإزالة باستخدام البولي بروبلين مقارنة بغشاء PTEF إلا أن هذه النتائج تشير إلى عدم فاعلية هذه الأغشية المختبرة في فصل الملوثات. فنسبة الإزالة منخفضة جداً مقارنة بالأغشية المستخدمة في فصل الملوثات، ولذلك تم العمل على تصنيع أغشية أخرى بهدف التوصل إلى إنتاج أغشية جديدة أكثر فاعلية في فصل الملوثات الهيدروكربونية والملوثات الأخرى المختلفة التي يمكن مصادفتها في المشتقات النفطية.

3. قياس أداء أغشية Polyacrylonitrile PAN المحسنة

استخدمت الأغشية المصنعة في تنقية المياه من الزيت بطريقة النهاية الميتة، تم تحضير المياه الملوثة بالمركبات النفطية بتركيز 400 ppm وبحيث تشكل مستحلب ضمن الماء. وتم تحديد هذه النسبة لتشكيل تلوث مرتفع التركيز بمياه المركبات النفطية والتي تشكل مستحلب يصعب ازالته بطرائق المعالجة التقليدية. تم تمرير الماء على الأغشية M_0, M_1, M_2, M_3 بطريقة النهاية الميتة وأخذت عينات من التيار الخارج على مدى ساعة واحدة، بمعدل عينة واحدة كل 15 دقيقة وتم قياس حجم المياه التي تم الحصول عليها خلال هذه الفترات الجدول (5).

الجدول 5: حجم المياه المتدفقة عبر الأغشية من خليط ماء-نفت خلال فواصل زمنية متساوية.

حجم المياه المتدفقة عبر الغشاء (ml)				الزمن (min)
M_3	M_2	M_1	M_0	
40	95	67	70	15
36	51	33	25	30
32	44	24	20	45
27	38	23	16	60

يبين الجدول (5) أنّ تدفق المياه من مستحلب (ماء-زيت) عبر الأغشية كان يتناقص مع الزمن. أظهرت الأغشية المحسنة أداءً أفضل من الغشاء غير المحسن، وكان الغشاء M_2 هو الأفضل بين الأغشية جميعها؛ حيث كان التدفق الابتدائي والنهائي للمياه أعلى من بقية الأغشية، أي أنّ نسبة إضافة الحبيبات المحسنة 0.3 wt % هي الأفضل والتي تبين أنها زادت من ألفة الغشاء للماء (Hydrophilicity). ولكن مع زيادة نسبة إضافة الحبيبات إلى 0.5 % سبب تكثف هذه المواد ومنع من زيادة التدفق، وهذه النتيجة تتفق مع النتيجة التي تم الحصول عليها من خلال قياس زاوية تلامس قطرة الماء وهذه النتيجة تتوافق مع النتائج التي توصل إليها الباحثون في جامعة رازي في إيران حيث تبين أنّ أفضل نسبة إضافة لحبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية لأغشية PES هي 0.5wt% ويعود تحسن تدفق المياه عبر الأغشية المحسنة إلى التفاعلات الحاصلة بين جزيئات الماء ومجموعات الهيدروكسيل من خلال الروابط الهيدروجينية وقوى فاندرالس [33].

تم حساب تركيز الزيت في التيار الخارج من حساب المساحة تحت منحنى الامتصاصية (التكامل تحت المنحني وهي قيمة رقمية بدون وحدة) وتقدير كمية الزيت باستخدام منحنى المعايرة الذي تم الحصول عليه (الشكل 6)، ويظهر الجدول (6) قيم المساحات التي يحصرها منحنى الامتصاص للعينات التي تم الحصول عليها من الرشاحة المارة من الأغشية المصنعة خلال الفترات الزمنية التي أجريت فيها التجارب.

الشكل 6: المساحة تحت منحنى الامتصاص للمستحلب زيت في الماء بعد مرورها في الأغشية المحضرة تبعاً للزمن وفق طريقة النهاية الميتة.

M_3	M_2	M_1	M_0	Time (min)
0.0552	0.0555	0.0569	0.0633	15
0.0259	0.0508	0.0551	0.0498	30
0.0187	0.0299	0.0350	0.0428	45
0.0183	0.0259	0.0297	0.0428	60

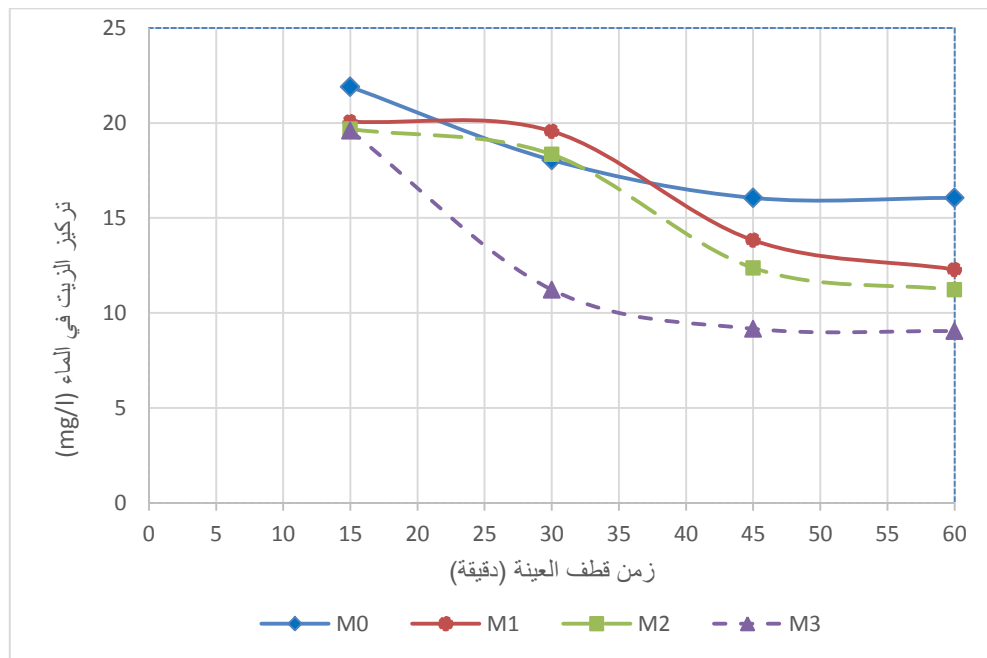
كما يظهر الجدول (7) تراكيز الزيت في الماء الناتج والتي تم حسابها من خلال منحنى المعايرة الذي تم رسمه. وكانت معادلته الخطية $y=285.86x+3.814$ الشكل (3).

الجدول 7: تركيز الزيت في الماء بعد مرورها في الأغشية المحضرة تبعاً للزمن وفق طريقة النهاية الميتة

M ₃		M ₂		M ₁		M ₀		الزمن (Min)
نسبة الإزالة %	الزيت المتبقي ppm	نسبة الإزالة %	الزيت المتبقي ppm	نسبة الإزالة %	الزيت المتبقي ppm	نسبة الإزالة %	الزيت المتبقي ppm	
95.10	19.59	95.08	19.67	94.98	20.07	94.53	21.90	15
97.19	11.23	95.41	18.35	95.11	19.56	95.49	18.05	30
97.71	9.17	96.91	12.37	96.54	13.83	95.99	16.06	45
97.74	9.05	97.20	11.22	96.93	12.29	95.99	16.06	60

من خلال النتائج التي تظهر في الجدول (7) نجد أن تركيز الزيت الناتج يتراوح ضمن المجال 9-21.9 mg/l وهذا يشير إلى فعالية الغشاء في إزالة الزيت المستحلب في الماء بكفاءة عالية تصل إلى: 97.8 % وهي فعالية كبيرة جداً، مع الأخذ بالاعتبار أن التركيز المستخدم في البحث كبير جداً مقارنة بالتركيز التي يمكن معالجتها باستخدام الأغشية عادة بعد خروج المياه الملوثة بالمواد النفطية من المعالجات التقليدية.

ويهدف التعرف على التغيرات التي تحدث في كفاءة الأغشية المصنعة في إزالة الزيت من الماء مع الزمن تم رسم المنحنيات التي تعبر عن تغير هذه الفعالية مع الزمن (الشكل 7).



الشكل 7: تغير تراكيز الزيت في مياه الخرج مع الزمن.

من خلال الشكل (7) نجد ان فعالية الأغشية الأربعة كبيرة والتفاوت فيما بينها صغير، كما أن فعاليتها تزداد بعد البدء بالعمل لتستقر بعد ذلك. بالمقارنة نجد أن المياه التي تم تنقيتها بالغشاء المصنع دون إضافة حبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية يحتوي على زيت بتراكيز أعلى مقارنة بالأغشية المضاف إليها هذه الحبيبات، والفروق فيما بينها طفيفة. تقارب فعالية الأغشية المضاف إليها حبيبات أكسيد التيتانيوم النانوية لا يقلل من أهمية هذه الإضافة، فتكمن هذه الأهمية في زيادة نفاذية الغشاء وبالتالي زيادة كميات المياه التي يمكن معالجتها ضمن زمن محدد، أي يزداد العائد الاقتصادي لاستخدام الأغشية المحسنة مقارنة بالأغشية غير المحسنة.

الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال النتائج التي تم التوصل إليها يتبين لنا مدى فاعلية استخدام تقانة الأغشية في تنقية المياه الملوثة بالملوثات المختلفة ومنها المواد الهيدروكربونية وخاصة المواد النفطية، والتي تشكل مصدر خطر على البيئة نتيجة انتشارها الواسع في مختلف المناطق واستخداماتها المتعددة. ومن خلال نتائج هذا البحث نتوصل إلى الاستنتاجات التالية:

1. يمكن تصنيع أغشية محلية بتقنيات غير مكلفة.
2. يمكن التوصل إلى أغشية مصنعة محلياً أكثر كفاءة وفاعلية في إزالة الملوثات النفطية من الأغشية التجارية.
3. تعتبر أغشية Polyacrylonitrile PAN فعالة جداً في إزالة المركبات النفطية من المياه الملوثة وحتى وإن كانت تشكل هذه الملوثات مستحلباً مع الماء.
4. يمكن تحسين كفاءة وفاعلية أغشية Polyacrylonitrile PAN من خلال حبيبات التيتانيوم مما يزيد من التدفق دون أن يؤثر ذلك على كفاءة الغشاء في إزالة المركبات النفطية.
5. يفضل استخدام تقانة التنقية بالأغشية في إزالة الملوثات المتبقية في المياه بعد خروجها من المعالجات التقليدية وإمكانية الاستفادة منها في استخدامات متنوعة وخاصة في المناطق والأوقات التي يوجد فيها شح في المياه.
6. إجراء المزيد من الأبحاث التي تعمل على تحسين الأغشية التجارية لرفع انتقائيتها وزيادة كفاءتها في إزالة الملوثات النفطية والعمل على تحضير أغشية من مواد أولية تجارية وتحسينها ودراسة أدائها وتوصيفها ليتم توظيفها في نفس المجال في سورية نظراً لأنها تقنية فعالة وصديقة للبيئة.

References:

- [1] MONFARED, M.A., KASIRI, N., and MOHAMMADI, T. *A CFD model for prediction of critical electric potential preventing membrane fouling in oily waste water treatment*. Journal of Membrane Science, Vol. 539, 2017, 320–328.
- [2] SZPYRKOWICZ, L., DANIELE, S., RADAELLI, M., and SPECCHIA, S. *Removal of NO₃ À from water by electrochemical reduction in different reactor configurations*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 66, N° 3, 2006, 40–50.
- [3] SCHLICHTER, B., MAVROV, V., and CHMIEL, H. *Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration / ultrafiltration for drinking water production from surface water*. Process Technology, Vol. 168, 2004, 307–317.
- [4] ZHANG, X., HU, H., ZHU, Y., and ZHU, S. *Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly (ethylene glycol)*. Journal of Membrane Science, Vol. 289, 2007, 86–91.

- [5] CHEN, L., SI, Y., ZHU, H., JIANG, T., and GUO, Z. *A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions*. Journal of Membrane Science, Vol. 520, 2016, 760–768.
- [6] BAKKE, T., KLUNGSØYR, J., and SANNI, S. *Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry*. Marine Environmental Research, Vol. 92, 2013, 154–169.
- [7] IGUNNU, E.T., and CHEN, G.Z. *Produced water treatment technologies*. International Journal of Low-Carbon Technologies, Vol. 9, N° 2, 2014, 157–177.
- [8] ALZHRANI, S. and MOHAMMAD, A.W. *Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review*. Journal of Water Process Engineering, Vol. 4, 2014, 107–133.
- [9] FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L.C., BIAK, D.R.A., MADAENI, S.S., and ABIDIN, Z.Z. *Review of technologies for oil and gas produced water treatment*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, N° 2–3, 2009, 530–551.
- [10] OLSSON, O., WEICHHGREBE, D., and ROSENWINKEL, K.-H. *Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns*. Environmental Earth Sciences, Vol. 70, N° 8, 2013, 3895–3906.
- [11] ALPATOVA, A., KIM, E.S., DONG, S., SUN, N., AYALA, P.C., and EL-DIN, M.G. *Treatment of oil sands process affected water with ceramic ultrafiltration membrane: Effects of operating conditions on membrane performance*. Separation and Purification Technology, Vol. 122, 2014, 170–182.
- [12] DERISZADEH, A., HUSEIN, M.M., and HARDING, T.G. *Produced water treatment by micellar-enhanced ultrafiltration*, Environmental Science & Technology, Vol 44, N° 5, 2010, 1767–1772.
- [13] EMANI, S., UPPALURI, R., and PURKAIT, M.K. *Microfiltration of oilwater emulsions using low cost ceramic membranes prepared with the uniaxial dry compaction method*. Ceramics International, Vol. 40, N° 1, 2014, 1155–1164.
- [14] BARUKČIĆ, I., BOŽANIĆ, R., and KULOZIK, U. *Effect of pore size and process temperature on flux, microbial reduction and fouling mechanisms during sweet whey cross-flow microfiltration by ceramic membranes*. International Dairy Journal, Vol. 39, N° 1, 2014, 8–15.
- [15] MURIĆ, A., MURIĆ, A., and LYKKEGAARD CHRISTENSEN, M. *Comparison of ceramic and polymeric ultrafiltration membranes for treating wastewater from metalworking industry*. Chemical Engineering Journal, Vol. 255, N° 1, 2014, 403–410.
- [16] ZEIDLER, S., PUHLFÜR, P., KÄTZEL, U., and VOIGT, I. *Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents*. Journal of Membrane Science, Vol. 470, 2014, 421–430.
- [17] LALIA, B. S., KOCHKODAN, V., HASHAIKEH, R., and HILAL, N. *A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship*. Desalination, Vol. 326, 2013, 77–95.
- [18] LUO, N., XU, R., YANG, M., YUAN, X., ZHONG, H., and FAN, Y. *Preparation and characterization of PVDF-glass fiber composite membrane reinforced by interfacial UV-grafting copolymerization*. Journal of Environmental Sciences, Vol. 38, 2015, 24–35.
- [19] HWANG, L.L., TSENG, H.H., and CHEN, J.C. *Fabrication of polyphenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The*

- effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance.* Journal of Membrane Science, Vol. 384, N° 1–2, 2011, 72–81.
- [20] HUANG, X., WANG, W., LIU, Y., WANG, H., ZHANG, Z., FAN, W., and LI, L. *Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes.* Chemical Engineering Journal, Vol. 273, 2015, 421–429.
- [21] CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A., and PURKAIT, M. *Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes.* Chemical Engineering Journal, Vol. 165, N° 2, 2010, 447–456.
- [22] ZHU, X., DUDCHENKO, A., GU, X., and JASSBY, D. *Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration.* Journal of Membrane Science, Vol. 529, 2017, 159–169.
- [23] GUNATILAKE, U.B. and BANDARA, J. *Fabrication of highly hydrophilic filter using natural and hydrothermally treated mica nanoparticles for efficient waste oil-water separation.* Journal of Environmental Management, Vol. 191, 2017, 96–104.
- [24] CHENG, Q., YE, D., CHANG, C., and ZHANG, L. *Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly efficient oil/water separation.* Journal of Membrane Science, Vol. 525, 2017, 1–8.
- [25] CAMPOS, J.C., BORGES, R.M.H., FILHO, A.M.O., NOBREG, R., and SANT'ANNA JR., G.L. *Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes.* Water Research, Vol. 36, 2002, 95–104.
- [26] SALAHI, A., MOHAMMADI, T., BEHBAHANI, R.M., and HEMMATI, M. *Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: Synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance.* Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 3, 2015, 170–178.
- [27] XU, P. and DREWES, J.E. *Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water.* Separation and Purification Technology, Vol. 52, 2006, 67–76.
- [28] WANDERA, D., WICKRAMASINGHE, S.R., and HUSSON, S.M. *Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water.* Journal of Membrane Science, Vol. 373, 2011, 178–188.
- [29] WANDERA, D., HIMSTEDT, H.H., MARROQUIN, M., WICKRAMASINGHE, S.R., and HUSSON, S.M. *Modification of ultrafiltration membranes with block copolymer nanolayers for produced water treatment: The roles of polymer chain density and polymerization time on performance.* Journal of Membrane Science, Vol. 403–404, 2012, 250–260.
- [30] MILLER, D.J., HUANG, X.L., KASEMSET, S., LEE, A., AGNIHOTRI, D., HAYES, T., PAUL, D. R., and FREEMAN, B.D. *Fouling-resistant membranes for the treatment of flowback water from hydraulic shale fracturing: A pilot study.* Journal of Membrane Science, Vol. 437, 2013, 265–275.
- [31] SADEGHIAN, M., SADEGHI, M., HESAMPOUR, M., and MOHEB, A. *Application of response surface methodology (RSM) to optimize operating conditions during ultrafiltration of oil-in-water emulsion.* Desalination and Water Treatment, Vol. 55, N° 3, 2015, 615–623.
- [32] CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., and EATON, A.D. *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.,* Washington DC, 1999.
- [33] ZANGENEH, H., ZINATIZADEH, A., ZINADINI, S., FEYZI, M., and BAHNEMANN, D.W., *A novel photocatalytic self-cleaning PES nanofiltration membrane incorporating triple metal-nonmetal doped TiO₂ (K-B-N-TiO₂) for post treatment of biologically treated palm oil mill effluent.* Reactive and Functional Vol 127, 2018, 139–152.