خفض تراكيز الكروم والسيانيد في المياه العادمة الصناعية باستخدام بدائل المعالجات الكيميائية

د. علي شهاب احمد علي* و احمد جاسم مخلف*

تاريخ الاستلام:2011/2/2
تاريخ القبول:2011/4/7

الخلاصة

انجزت محاولة لازالة الكروم السداسي Cr^{+6} و السيانيد(CN^-) في المياه الصناعية العادمة من وحدات الطلاء الكيمياوي وذلك باستخدام البوليمر الطبيعي (الجيلاتين الحيواني) وأملاح الكالسيوم .استخدمت ثلاث معاملات للمعالجة وكان أفضلها المعالجة بالجلاتين وكلوريد الكالسيوم حيث انخفض تركيز الكروم السداسي من 3.5 ملغم / لتر في المياه الصناعية قبل المعالجة الى 0.86 ملغم / لتر والسيانيد من 0.06 ملغم / لتر الى 0.03 ملغم / لتر . أما المعالجة بالجيلاتين لوحده فكان تاثيره واضح في خفض تراكيز السيانيد الى 0.015 ملغم / لتر . تراوحت نسبة ادمصاص (Adsorption) الكروم السدادسي في المعاملات الثلاث بعد مرور ساعتين من الاستقرار بين 37 – 75 % والسيانيد 30 – 75 % وكان ضمن الحدود المسموحة بها .

Reducing the Concentrations of Chromium and Cyanide from Industrial Wastewater By Chemical Treatments Substitutes

Abstract

The attempt on Chromium and Cyanide removing from industrial wastewater of chemical plotting was achieved by using the natural polymer (animal gelatin 0 and calcium salts . Among three treatments with non treated wastewater , we were selected the treatment with calcium chloride and gelatin in which the chromium (Cr^{+6}) reduced from 3.5 mg /l to 0.86 mg / l and the cyanide from 0.06 mg /l to 0.03 mg / l . The treatment with gelatin alone reduced concentration of the cyanide to 0.015 mg / l. Chromium adsorption in three treatments after two hours of stabling was ranged between 37 – 75 % and cyanide 30 – 75 % which became within the limitation.

Keywords: Chromium and Cyanide removing, Gelatin, Industrial wastewater.

المقدمة

معالجات العوادم الصناعية اساسية لغرض طرح هذه المياه بدون ان تحمل اية مخاطر على صحة البشربالاضافة الى منع الاضرار بالبيئة [1] . تعتبر المياه الصناعية المطروحة من وحدات الطلاء من بين أخطر انواع المياه الصناعية المطروحة وذلك لاحتوائها على الملوثات الخطرة والسامة والمسرطنة ومن بينها الكروم السداسي Cr^{+6} والسيانيد CN الشائعة الاستخدام في الطلاء . يعتبر الكروم من المعادن الثقيلة السامة والمسرطنة عند زيادة تركيزه في المياه المطروحة الى النهر عن 0.005 ملغم / لتر حسب المواصفة العراقية لعام (1998) [2] . وتكمن خطورته في ترسبه في الخلايا الحساسة (الدماغ ,

* قسم العلوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية/ بغداد

https://doi.org/10.30684/ etj.29.6.16
University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq/2412-0758
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

الخلايا الجنسية , الكبد) مما يتسبب في حدوث التسمم والتأثير على المادة الوراثية وحصول الطفرات والتشوهات في DNA [3] . يعتبر السيانيد مركب عالي السمية ويتواجد بهيئات مختلفة منها سيانيد الهيدروجين HCN الذي يتحرر من أوساط التفاعل أو المعالجات ومن مركبات السيانيد السائلة سيانيد الصوديوم (NaCN) ويجب ان لايجاوز تركيز السيانيد في المياه المصرفة عن 0.05 ملغم / لتر حسب المواصفات العراقية [2] .

تستخدم معالجات كيمياوية لاختزال للكروم السداسي الكروم الثلاثي Cr^{3+} والذي يكون فيه اقل ضرراً وذو فائدة للانسان ضمن التراكيز المسموحة . وتتم المعالجة في عدة احواض تتضمن خفض الرقم الهدروجيني (pH) وأضافة صوديوم ميتاباي سلفايت Na_2HSO_3 لانجاز الاختزال وبعدها يتم رفع (pH) الى التعادل باستخدام النورة وترسب الكروم الثلاثي Cr^{3+} . أما السيانيد فيتم تحطيمة في ظروف قاعدية الى عناصره الاولية النتروجين والكاربون) [4] . من المعالجات الكفوءة لازالة المعادن الثقيلة من مياه صناعية مصرفة من مصانع النسيج هي باستخدام مادة الزيولايت Zeolite مع اضافة 10 ملغم من الشب كعامل تلبيد Flocculent agent اذ ازيلت المعادن الثقيلة حسب التسلسل Cu ثم Cr ثم Pb واخيرا Cd وقد وجد ان افضل رقم هيدروجيني للادمصاص بين 6- 8 وخلال فترة 1- 2 ساعة للوصول الى حالة الاستقرار Steady state [5] . كما وجد كفاءة الكتل الحيوية الطحلبية Salvinia biomass في ازالة المعادن الثقيلة مثل الكروم والنيكل والكادميوم يتبعها مواد اخرى مثل قش الرز والحنطة [6] . هناك طرائق اخرى لازالة المعادن الثقيلة

ومنها طرق الترسيب الكيميائي والاغشية الانتخابية والاستخلاص السائل والديلزة الكهربائية وتعتبر جميعها

غير اقتصادية وفيها جوانب سلبية كثيرة منها متطلباتها المعقدة واحتياجهاالى طاقة عالية وتكون مواد سامة بشكل حما (Sludge) كيمائية [7] . لذا نجد الحاجة الى التوجه لاستخدام معالجات بديلة وجديدة لاختزال

الكروم او تحطيم السيانيد ومن بين هذه المعالجات استخدام الاحياء المجهرية او منتجاتها لانجاز المعالجة . فقد

لوحظ مقدرة الاحياء المجهرية أو منتجاتها من السكريات المعتمدة (Heteropolysccharides) على سحب

هذه المعادن من الوسط السائل واختزاله . يهدف بحثنا الى استخدام المركبات البروتينية وليست السكرية

مع املاح الكالسيوم لمعرفة كفاءة ازالة الكروم والتأثير على السيانيد في المياه الصناعية غير المعالجة

المطروحة من وحدات الطلاء الكيميائي .

المواد وطرائق العمل

تعيين الملوثات والاجهزة المستخدمة

تم تعيين الملوثات (الكروم السداسي Cr^{6+} , السيانيد CN , الفوسفات PO_4^{3-}) في جميع عينات المياه المعاملة وغير المعاملة بأستخدام جهاز PhotolabSpectral S12 (موديل 2008) بأستخدام الكواشف القياسية الخاصة بالجهاز والمجهزة من شركة WTW الالمانية . كما تم تعيين جميع الملوثات في المياه المصرفة بكل انواعها باستخدام اجهزة ذات متحسسات (الاملاح الذائبة الكلية TDS و الرقم الهيديروجيني (pH) . اما بقية الملوثات (SO_4 , NO_3 , TSS , Oil and Grease , PO_4) فقد اعتمدت طرق الفحص القياسية المثبتة في APHA (1985) [8] .

مصدر المياه الصناعية المصرفة

تم جلب عينات مياه صناعية مصرفة غير معالجة وعينات معالجة كيميائيا قبل تصريفها الى احواض خاصة . كان مصدر المياه وحدات الطلاء الكيمياوي من احدى شركات طلاء المواد في مدينة بغداد . تم نقل العينات في قناني بلاستكية جديدة ذات اغطية ومنظفة جيدا بماء مقطر معقم وفي حاوية معزولة حاوية على ثلج مكيس لغرض الحفاظ على العينة لحين وصولها الى المختبر لضمان عدم تاثرها بالظروف المحيطة .

المعاملات

تم اذابة الجلاتين في ماء مقطر باستخدام التسخين والمزج واضيف الى المياه بعد اضافة الاملاح وتم مزج الخليط الناتج بسرعة بطيئة .

تم اجراء المعالجات التالية على عينات المياه .

1- 100 مل من عينة مياه صناعية مصرفة غير معالجة + جيلاتين (100 ملغم / لتر) .

2- 100 مل من مياه صناعية مصرفة غير معالجة + هيدروكسيد الكالسيوم (200 ملغم/ لتر) + جيلاتين (100 ملغم / لتر) .

3- 100 مل من مياه صناعية مصرفة غير معالجة + كلوريد الكالسيوم (200 ملغم / لتر) + جيلاتين(100 ملغم / لتر) .

تم ترك المعالجات فترة ساعتين على غرار فترة التركيد المعتمدة في الشركة قبل تصريف المياه المعالجة كيميائيا الى مياه الصرف الصحي ثم اخذ النموذج من منتصف حاوية النموذج المعامل وهو في حالة استقرار . تم تعيين الملوثات (الكروم السداسي Cr^{6+} , السيانيد CN , الفوسفات PO_4^{3-}) في جميع عينات المياه المعاملة وغير المعاملة بأستخدام جهاز PhotolabSpectral S12 (موديل 2008) بأستخدام الكواشف القياسية الخاصة بالجهاز والمجهزة من شركة WTW الالمانية . كما تم تعيين جميع الملوثات في المياه المصرفة بكل انواعها باستخدام اجهزة ذات متحسسات (الاملاح الذائبة الكلية TDS و الرقم الهيدروجيني pH) . اما بقية الملوثات (TSS , Oil and Grease , SO_4 , NO_3 , PO_4) فقد اعتمدت طرق الفحص القياسية المثبتة في APHA (1985) [8] .

النتائج والمناقشة

يوضح الجدول رقم (1) نتائج فحوصات المياه المصرفة من شركة الطلاء المعدني (الكيمياوي والبيولوجي) اذ يمثل المطروح النهائي لمجموع المياه الصناعية المعالجة كيميائيا مع مياه الصرف الصحي بعد اجراءالمعالجات البيولوجية التقليدية النهائية لها . يظهر في الجدول التراكيز العالية للكروم السداسي والمواد العالقة الكلية والمواد الصلبة الكلية الذائبة والدهون(الحقل الاخير من الجدول) . يلاحظ الجدول الجدول (1) في الحقل الثاني ، ان المعالجات الكيميائية المعتمدة في وحدات المعالجة في الشركة ادت الى خفض تركيز الكروم السداسي الى 0.09 ملغم/ لتر وارتفاعه في المصرفات النهائية الى 0.44 ملغم / لتر وهو تركيز خارج عن الحدود المسموحة (0.05 ملغم / لتر) المثبتة للمياه المصرفة حسب المواصفة العراقية لعام 1998 .

استخدمت المياه الصناعية المصرفة غير المعالجة بعد طرحها مباشرة من وحدات الطلاء لغرض تنفيذ معالجاتنا المقترحة باستخدام مسحوق الجيلاتين الحيواني واملاح الكالسيوم . تم اختيار مادة الجيلاتين الحيواني على غرار المواد الحيوية الاخرى المستخدمة في مصادر اخرى [6,5] وذلك لاختبار كفاءة هذه المادة البروتينية على احداث تغير في تراكيز الكروم السداسي والسيانيد وذلك بالاستناد الى تراكيبها الامفوتيرية في احتوائها على مجاميع الامين والكربوكسيل فضلاعن قابيلتها في احداث ادمصاص المعادن الثقيلة . تقوم املاح الكالسيوم باضافة تماسك في نسجة الجيلاتين بعد اضافته الى المياه اذ يتم تكوين جسور واواصر وبالتالي زيادة في كثافة الشبكة وتركيدها وتدخل الفوسفات كعامل مساعد . ان الهدف من استخدام هذه المعالجة هي محاولة استرداد المعادن الثقيلة دون تغيير صفاتها لكي يمكن استعادة استخدامها من جديد كونها ذات كلف عالية . يوضح الجدول رقم (2) نتائج المعاملات الثلاث باستخدام الجيلاتين واملاح الكالسيوم بالمقارنة مع نتائج كذلك المعالجة الكيمياوية المعتمدة في الشركة . تم تحديد الملوثات (الكروم السداسي والسيانيد والفوسفات) لتنفيذ معالجاتنا اذ تم سحب عينة القياس من المياه لكل معاملة من المعاملات من وسط الحاوية وليس من سطحا او قعرها لملاحظة التغيرات الحاصلة في التراكيز بعد فترة الاستقرار لمدة ساعتين والتي تعطي انطباعا عن التراكيز المتبقية في المحلول والتراكيز المدمصة من قبل الجيلاتين والمركبات

الاخـرى . ويبـين الجـدول (2) ان لكـل معاملة تأثير على ملوثات معينة في المياه . كان للمعالجة بالجلاتين لوحده تأثير واضح على خفض تركيز السيانيد من 0.06 ملغم / لتر الى 0.015 ملغم / لتر وانخفاض بسيطفي تركيزالكروم السداسي (3.5 الى 2.29 ملغم / لتر) وبنسبة 75 % و 73 % علـى التـوالي ، مقارنـة بنسـبة 97% للمعالجـة الكيميائيـة المعتمـدة فـي الشـركة . اظهـرت نتـائج المعاملـة رقـم (2) مـن الجـدول نفسـه (المعالجـة بـالجلاتيين وهيدروكسيد الكالسيوم) انخفاضـا محـدودا في تراكيز الكروم والسيانيد لان هيدروكسد الكالسيوم ليس لـه تـأثير علـى هذه الملوثـات بحالتهـا الكيميائيـة هـذه . كـذلك يلاحـظ مـن معاملـة الميـاه بكلوريـد الكالسيوم والجيلاتين (الجدول - 2) ، فقد ادت الـى انخفـاض واضـح فـي تركيـز الكـروم السداسـي وايضـا السـيانيد . فقـد انخفـض تركيـز الكـروم السداسـي (مـن 3.5 الـى 0.86 ملغـم/لتـر) بنسبة 74 % و السيانيد الـى النصـف (مـن 0.06 - 0.03 ملغم / لتـر) وهـو ، اي السـيانيد ، ضـمن الحـدود المسـوحه لـه فـي المواصـفة العراقيـة لعـام 1998 . تظهـر نتائج هذه المعاملـة (3) من الجدول نفسه الى التاثير الواضح لاذابة كلوريد الكالسيوم على فعل الجيلاتين في خفض تراكيز الكروم والسـيانيد مـع ملاحظـة تكـون راسـب بعـد مرور ساعتين من المعالجة . يمكن ان تفسر ميكانيكية خفض تراكيز الكروم والسيانيد في المعاملة (3) الى امكانية حصول ادمصاص للكـروم والسـيانيد وحصـول ترسـيب بفعـل زيـادة الكثافـة النـاتج . نسـتج مـن دراسـتنا امكانيـة اسـتخدام بـالبوليمرات الطبيعيـة كالجلاتين في استرداد المعادن الثقيلة ومن بينهـا الكـروم ومركـب السـيانيد بإسـتخدام امـلاح الكالسـيوم كمـدعمات. ان الفـرق بـين المعالجـة الكيميائيـة والمعالجـة بـالجيلاتين وامـلاح الكالسـيوم هـو عـدم تـاثير الجيلاتـين والامـلاح علـى هيئـة الكـروم السداسـي وبالتالي محاولة استرداده من شبكة الجيلاتين المتركدة .

العالقة الكلية 50 ملغم / لتر ؛ الدهون ، 10 ملغم / لتر) .

المصادر

[1]-Li FT, Li . X . , Zhang , BR . Ouyang , QH. **(2004)** . Removal of heavy metals in effluent by adsorption and coagulation.Chinese Chemical Letters; 15: 83-86 .

2]- التشريعات البيئية العراقية (1998)/ مجلس وتحسين البيئة – وزارة الصحة العراقية.

[3]- Gillham, B. ,Parpachristodoulou ,D.and Thomas,J**.(2000).** "Toxic metal", In Will's Biochemical Basis of medicine , 3thed , ISBN 07506 20137.

[4] - RAO,M.andDatte ,A.K**.(1989)** . waste Water treatment .Second edt ,OXFORD.

[5]- Halimoon , N . And Goh , Rachel S . **(2010)** . Removal of Heavy Metals from Textile Wastewater using Zeolite. EnvironmentAsia 3(special issue) . 124-130.

[6]- Dhir, B. and Kumar, R . **(2010)** . Adsorption of Heavy Metals by Salvinia Biomass and Agricultural Residues . Int. J. Environ. Res., 4(3):427-432.

[**7] - Iirbas,** A. **(2008).** Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. J. Hazard. Mater.**157**, 220-229.

[8]- APHA. (1985) . Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution and Control Federation, Washington, D.C.

1 – معالجـات كيميائيـة للمصـرفات الصـناعية داخل الشركة .

2 - خلط مع مياه الصرف الصحي ومن ثم المعالجات البيولوجية النهائية في الشركة .

3 - تراكيز خارج الحدود المسموحه حسب المواصفة العراقية لعام 1998 (السيانيد ، 0.01 ملغم /لتر؛ الكروم السداسي ، 0.05 ملغم /لتر ؛ TDS ، 1200 ملغم / لتر ؛ المواد

الجدول -1: المعالجات التخصصية والتقليدية للمياه العادمة الصناعيةغير المعالجة والمعالجة .

الفحوصات	المياه الصناعية المصرفة غير المعالجة	المياه الصناعية المصرفة بعد المعالجة الكيميائية [1]	المصرفات النهائية بعد المعالجات [2]
PH	7.3	4.9	7.4
الكبريتات (ملغم/لتر)	524.2	1764	640
الكلوريدات (ملغم/لتر)	164	200	275
النترات (ملغم/لتر)	3.5	7.4	9.7
الفوسفات (ملغم/لتر)	2.2	3.2	1.6
السيانيد (ملغم/لتر)	0.06	0.04	**0.016** [3]
الكروم السداسي (ملغم/لتر)	3.5	0.09	**0.44**
المواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS)	2600	2200	**2000**
المواد العالقة الكلية TSS(ملغم/لتر)	200	551	**783**
الدهون (ملغم/لتر)	0.0	71	**57**

الجدول-2: تأثير المعالجات الجديدة على تراكيز بعض الملوثات في المياه الصناعية المصرفة .

الفحوصات	مياه صناعية كيمياوية قبل المعالجة	المعالجة الكيمياوية التقليدية	المعالجات الجديدة		
			1 (1)	**2** (2)	**3** (3)
PH	7.1	4.9	7.1	7.3	7.2
الكروم السداسي (ملغم/لتر)	3.5	0.09 97.4%	2.92 %37	2.12 %40	0.86 **75.4%**
السيانيد (ملغم/لتر)	0.06	0.016 73%	0.015 **75%**	0.042 30 %	0.03 50 %
الفوسفات (ملغم/لتر)	2.2	3.5	3.9	3.4	3.9

(1): جيلاتين ؛ (2): جيلاتين +هيدروكسيد الكالسيوم ؛ (3): جيلاتين+كلوريد الكالسيوم .