

تنشيط البيلون الحلبي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود وفعالية استرداد الكروم منه¹

المهندسة سونيا عباسى²

الدكتور محمد سعيد المصرى⁴

الملخص

أدى التطور السريع لصناعة دباغة الجلود إلى ازدياد المشاكل البيئية الناجمة عن طرح نفاياتها في البيئة إلى حد أصبح حلها هدفًا أساسياً للعديد من الباحثين، وبعد الكروم في مياه الصرف الصناعي الناتجة عن صناعة دباغة الجلود من أكثر العناصر تلويناً للبيئة، وقد أجرينا في دراسة سابقة استخدام البيلون الحلبي لإزالة الكروم من هذه المياه وقد تراوحت نسبة الإزالة (85-98%).

هدف البحث إلى إيجاد طريقة لتنشيط البيلون الحلبي لزيادة فعاليته في إزالة الكروم من مياه الصرف الصناعي الناتجة عن دباغة الجلود، وتحديد الشروط المثلية لامكانية استرداد الكروم منه.

أجريت الدراسة باستخدام بيلون حلبي جمع من تل عجار في حلب، ودرس تنشيطه باستخدام حمض الكبريت وحمض كلور الماء وحمض الأزوت، أما لاسترداد الكروم منه فقد استخدمت الحموض ذاتها الماء الأكسجيني.

دللت نتائج التجارب المخبرية أنه يمكن استرداد الكروم من البيلون بشكل فعال وبنسبة استرداد تراوحت بين 80 و 90% بمعاملته بالماء الأكسجيني بتركيز (33%) عند درجة حرارة الغرفة أو بتركيز (8.25%) بدرجة حرارة 75 درجة مئوية، أما زمن مكوث البيلون في محلول الاسترداد فقد بينت التجارب أن الاسترداد يتم في الساعة الأولى ولا تؤدي زيادة زمن المكوث إلى زيادة فعالية الاسترداد.

الكلمات المفتاحية: الكروم، صناعة الدباغة، البيلون الحلبي، معالجة مياه الصرف الصناعي.

¹ أعد البحث في سياق رسالة الدكتوراه للطالبة سونيا عباسى بإشراف الأستاذة الدكتورة هند وهبة وبمشاركة الأستاذ الدكتور محمد سعيد المصرى وبدعم مالى من هيئة الطاقة الذرية.

² قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة دمشق.

³ قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة دمشق.

⁴ قسم الوقاية والأمان، هيئة الطاقة الذرية السورية.

1. مقدمة

ولهذا استخدمت طرائق عديدة لإزالة الكروم من مياه دباغة الجلد كالترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني وتقنيات الأغشية والامتزاز على الكربون الفعال وغيرها [12, 11, 8, 9].

استخدمت الغضاريات في مجال حماية البيئة بسبب خاصيتها الامتزازية وقد استخدم الكاؤولينيت لامتزاز أيونات الفلوريد من المياه، كما لوحظ أن المعادن القلوية المشعة تُمتص بشكل فعال بواسطة غضار الميكا، في حين أن الكلوريت مناسب لامتزاز المعادن المشعة ثنائية التكافؤ، كما استخدم البيلون الكالسيومي لامتزاز المواد المغذية للطحالب مثل الفوسفور والآزوت من مياه السدود وأماكن تجمع المياه مما يمنع نموها ولاسيما في فصل الصيف [13]. لذا تم التفكير باستخدام البيلون الحلبي للتخلص من الكروم في مياه الدباغة. يبيّن الملحق رقم (1) تصنيف المعادن العضارية البلورية إلى مجموعات وفقاً للسيليكات المكون المشترك فيما بينهم [10].

أجرينا في دراسة سابقة إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلد باستخدام البيلون الحلبي، وقد أوضحت التجارب المخبرية التي أجريت على عينات حضرت مخبرياً وعينات حقيقية جمعت من بعض معامل الدباغة في مدينة دمشق، أنه يمكن إزالة الكروم بشكل فعال إذ تراوحت نسبة إزالة الكروم من محلول بين 85-98%， وذلك بعد تحديد الشروط المثلث لعملية المعالجة وهي : pH=4، تركيز البيلون 20 غ لـ⁻¹ عندما يكون تركيز الكروم 2 غ لـ⁻¹، زمن المكوث 6 ساعات، درجة حرارة محلول 30° و باستخدام بيلون ذي نصف قطر حبيبي أصغر من 90 ميكرونًا.

دللت نتائج تطبيق نموذج فريندليش ونموذج لانغمير لدراسة طبيعة ارتباط الكروم ببلورات البيلون الحلبي بسيطرة التبادل الأيوني على الامتزاز عندما تكون

طرأ على صناعة دباغة الجلد تحسينات حقيقة وذلك بتطبيق المبادئ العلمية وظهور كيماء الدباغة وقد استخدمت العديد من المركبات الكيميائية كأملال الكروم والمواد الملونة عوضاً عن المواد الطبيعية النباتية في دباغة الجلد [3, 2]، وأدى هذا التغير في صناعة الدباغة إلى رفع نسب الملوثات الكيميائية في مياه الصرف الصناعي التي كانت غير معروفة عبر الأجيال القديمة إذ تحتوي المخلفات السائلة منها على تركيز عالي من أيونات الكروم الثلاثي، ومن ثم فإن استرجاع أملال الكروم وإمكانية إعادة استخدامها في عمليات التصنيع مرة أخرى لا يعد مهمًا فقط من الناحية الاقتصادية بل أيضاً من أجل الحفاظ على كفاءة المعالجة البيولوجية لمحطات معالجة الصرف الصحي، ويوصى الكروم بالخطر والسام إذ يؤثر بشكل سلبي في نشاط الكائنات البيولوجية الدقيقة التي تقوم بعمليات المعالجة البيولوجية في محطات المعالجة، وكذلك في الصحة العامة والبيئة حيث يتراكم في أنسجة الكائنات المائية التي تنتقل بدورها إلى الإنسان من خلال السلسلة الغذائية. لهذا يسعى العديد من الباحثين إلى إيجاد طرائق وأساليب للسيطرة على الملوثات وحماية البيئة والإنسان من آثارها السلبية [17, 18]، منها تطبيق بدائل لقليل تركيز الملوثات عند الدباغة من خلال خفض التلوث عند المصدر (خفض كمية الملوثات داخل المنشأة - خفض تركيز الملوثات المتبقية - إعادة استخدام بعض المواد - تعديل مسار العملية للحد من التلوث الصادر عنها) أو باتباع أساليب تساعد على الحد من التلوث عند المصدر (تغييرات تكنولوجية - إجادة عملية التشغيل - تغييرات في المواد الداخلة - استرجاع وإعادة الاستخدام لبعض الملوثات).

طحت العينة بالمطحنة والهالون ثم جرى مجانستها بجهاز التجانس مدة 24 ساعة، ومن ثم مرت العينة عبر مناشر بقياسات حبيبية متعددة: (850, >850, 90, 150-90, 300, 150-300) ميكرون، وخرنلت في عبوات محكمة الإغلاق لحمايتها من الرطوبة.

2.2. تحليل عينات البيلون الخام:
أجرينا مجموعة من التحاليل على البيلون الخام لتحديد خواصه وهي:

• تعين التركيب الكيميائي للبيلون:
جرى تعين التركيب الكيميائي للبيلون بواسطة تقانة الامتصاص الذري لتحديد نوع البيلون المستخدم في التجارب (بيلون صوديومي - بيلون كالسيومي) ومن ثم تحديد الطرائق المناسبة للتبييض، وذلك وفق الطريقة الآتية:

جرى معالجة 0.5 غ من البيلون بواسطة 5 مل من حمض الأزوت تركيز (%65) و 5 مل من حمض الفلور بتركيز (%40). سخن المزيج إلى درجة حرارة 100 درجة مئوية مدة يومين حتى التهضيم الكامل. مدد محلول الناتج إلى 25 مل وقيست العينات بواسطة مطياف الامتصاص الذري من نوع (Perkin-Elmer 2380).

2.3. جمع عينات مياه صرف دباغة الجلد
جرى جمع أربع عينات لمياه صرف صناعي (3 ل لكل عينة) من أربعة معامل للدباغة في منطقة الزبلطاني في مدينة دمشق (من براميل الدباغة) بهدف اختبار الطريقة المقترحة لإزالة الكروم منها. وقبل البدء بإجراء التجارب باستخدام العينات الحقيقية، جرى تعين محتواها من الأيونات المعدنية بواسطة تقانة الامتصاص الذري وفق الطريقة الآتية:

تراكيز الكروم منخفضة، حيث تتبادل أيونات الكروم مع الأيونات القابلة للتبدل في البيلون أمّا في التراكيز العالية منه فتصبح عملية الارتباط امتزازية .

هدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية تبييض البيلون لزيادة فعاليته بإزالة الكروم من مياه الدباغة، وكذلك دراسة إمكانية استرداد الكروم من البيلون المستخدم في المعالجة من خلال تحديد الشروط المثلثة للاسترداد، ومن ثم إمكانية الاستفادة منه في صناعة دباغة الجلد مرة أخرى أو في صناعات أخرى [10].

يبين الشكل (1) شكل البيلون في الطبيعة



الشكل (1) شكل البيلون في الطبيعة

2. المواد والطرائق

2.1. المواد المستخدمة

البيلون الطبيعي - حمض الكبريت - حمض كلور الماء - الماء الأكسجيني - كبريتات الكروم المستخدمة في دباغة الجلد - فحمات الصوديوم

2.2. جمع العينات و تحضيرها:

2.2.1. التحضير الأولى للبيلون:

جرى تحضير البيلون ليستخدم في تجربة التبييض، وكذلك في استرداد الكروم منه، وقد جمع قرابة 5 كغ من البيلون الحلبي من مدينة حلب (منطقة نل عجار).

تشييط البيلون الحلي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلد وفعالية استرداد الكروم منه

- جرى إضافة 1 مل من مياه الدباغة إلى 10 مل من حمض الأزوت بتركيز (%) 65
- سُخن المزيج بواسطة جهاز التسخين إلى درجة حرارة 100°C إلى قرب الجفاف.
- أضيف مرة أخرى حمض الأزوت وسخنت العينة إلى قرب الجفاف. أعيدت هذه التجربة ثلاثة مرات حتى التأكد من عدم وجود مواد منحلة وإتمام عملية التهضيم.
- وبعد الجفاف جرى إضافة 1 مل من حمض الأزوت وأكمل الحجم إلى 25 مل ماء مقطر.
- وبعد ذلك حللت العينات بواسطة جهاز الامتصاص الذري من نوع (Perkin-Elmer 2380).

2.2.6. استرداد الكروم المحتجز بالبيلون

جرى إشباع عينة من البيلون الحلي بالكروم وذلك وفق الطريقة الآتية:

- أخذ 30 غ من البيلون وأضيف إليها محلول الكروم الصنعي حتى أصبح تركيز الكروم في محلول الناتج عن البيلون بعد ترشيحه يساوي تركيز محلول البدائي.
- ثم رج محلول مدة 6 ساعات ورشح وغسل البيلون بالماء المقطر وجفف عند درجة حرارة قدرها 105°C مدة 24 ساعة.

- أجريت على البيلون المشبع تجارب الاسترداد باستخدام 1- حمض الكبريت، 2- حمض كلور الماء، 3- حمض الأزوت، 4- الماء الأكسجيني وذلك بإضافة 1 غ من البيلون المشبع بالكروم مع 1 مول ل⁻¹ من أحد المركبات السابقة وإضافة 20 غ ماء فقط، ومن ثم رجها مدة ساعة وترشيحها وقياسها بجهاز الطيف المري.

2.2.7. تحديد الشروط المثلث لاسترداد الكروم من البيلون

جرى تحديد الشروط المثلث لاسترداد الكروم من البيلون باستخدام حمض الكبريت الذي أعطى أعلى نسبة استرداد من الكروم من بين الحموض الثلاثة المستخدمة. جرى دراسة تأثير تغيير تراكيز الحمض

- 2.2.4. تحضير محلول صنعي لمياه الدباغة:**
جرى تحضير محلول صنعي يحتوي على كروم بتركيز قريبة من تركيزه في مياه الدباغات وذلك بإضافة 39 غ من Cr₂(SO₄)₃ (وهو المركب المستخدم في دباغة الجلد) إلى 1 ل من الماء المقطر في حوجلة ذات حجم 1 ل ليصبح تركيز الكروم في محلول 10 غ ل⁻¹.

2.2.5. تنشيط البيلون المستخدم

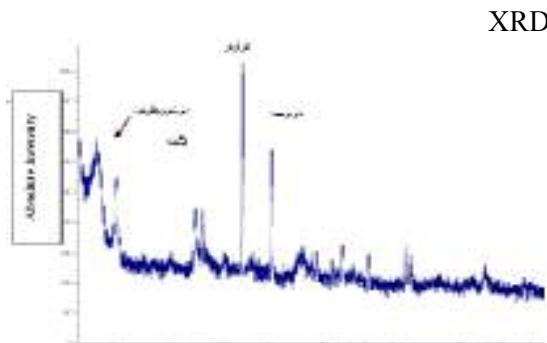
جرى تنشيط البيلون الحلي الذي حُضِّرَ المستخدم في التجارب بعدة مركبات: حمض الكبريت - حمض كلور الماء^[16] - فحمات الصوديوم-بنرات الكالسيوم بعد فحمات الصوديوم-مائات الصوديوم، وذلك بإضافة 5 غ بيلون إلى 100 مل من حمض الكبريت (1مول ل⁻¹، 0.025 مول ل⁻¹) أو من حمض كلور الماء (1مول ل⁻¹)^[16, 2] أو من فحمات الصوديوم (1مول ل⁻¹) (1مول ل⁻¹) أو من ماءات الصوديوم (1مول ل⁻¹) فضلاً عن معالجة عينة البيلون، الناجمة عن التنشيط بفحمات الصوديوم، بنرات الكالسيوم (1مول ل⁻¹)^[7] من ثم التحريك مدة 24 ساعة ورشح السائل وجرى بعد ذلك فصله بمثقلة (نوع Herolab 3500 دوره د⁻¹)

- إن مستوى العناصر المقيدة لا تتغير بتغير حجم حبيبات البيلون
- إن نوع البيلون هو بيلون كالسيومي مع نسبة عالية من المغنيزيوم.

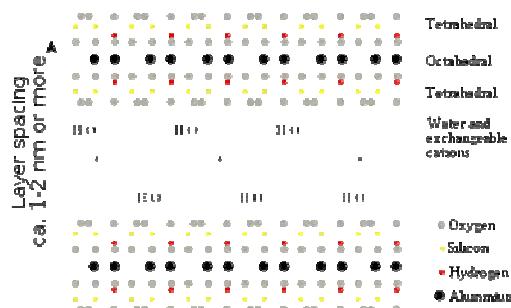
طيف انتراج الأشعة السينية:

جرى تحليل البيلون بواسطة تقنية XRD لمعرفة بنيته البلورية وتحديد مدى تأثيرها بالخصوص والأسس المستخدمة في تجارب التشيط والاسترداد.

يبين الشكل رقم (2) تحليل البيلون بواسطة تقنية



زاوية الانتعاج الشكل 2. مخطط XRD لعينة البيلون.
يلاحظ من الشكل أعلاه أن البيلون المستخدم في البحث يتتألف بشكل أساسى من معادن خضراء هما المونتموريلونيت والإيليليت ومشوب بالدولوميت. يبين الشكل (3) البنية البلورية لغضار المونتموريلونيت الذي يملك الصيغة الكيميائية الآتية: $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. [10]



الشكل (3) البنية البلورية لغضار المونتموريلونيت [4]

يلاحظ أن المونتموريلونيت يتكون من ثلاثة طبقات:

و زمن المكوث على نسبة الاسترداد، وأعيد التجارب لاسترداد الكروم باستخدام الماء الأكسجيني وذلك بتغيير تراكيزه و زمن المكوث و درجة حرارة الوسط، وقد استخدمت تراكيز 0.5 و 1.1 و 1.6 و 2.1 و 2.7 مول L^{-1} من الماء الأكسجيني وبأزمنة 1 و 3 و 6 و 10 و 16 و 24 ساعة و بدرجات حرارة تراوحت بين 25 و 75°C.

2.2.8. دراسة إمكانية الاستفادة من البيلون الناجم عن الاسترداد :

جرى دراسة إمكانية الاستفادة من البيلون الناجم عن استرداد الكروم منه، وذلك من خلال قدرته على معالجة مياه الدباغة من جديد وفقاً للطريقة الآتية:
جرى غسيل البيلون بالماء المقطر إلى أن زال اللون من السائل المرشح وجفف بدرجة حرارة 50°C.
- ثم أخذ منه 0.5 g وأضيف إليه 5 mL من محلول الصناعي و 20 mL من الماء المقطر ورج المزيج مدة ساعة ثم رش محلول وجرى قياس أيونات الكروم على جهاز الطيف المركب.

3. النتائج والمناقشة

3.1. تحليل عينات البيلون الخام :
التركيب الكيميائي للبيلون وفق التوزع الحبيبيين الجدول (1) تركيز بعض العناصر الكيميائية في حبيبات البيلون (ملغ كغ-1) بجهاز الامتصاص الذري (Perkin-Elmer 2380)

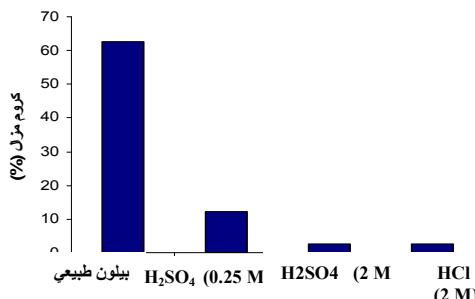
الجدول (1) التركيب الكيميائي للبيلون وفق التوزع الحبيبي				
	(850–300) ميكرونا	(300–150) ميكرونا	(150–90) ميكرونا	>90 ميكرونا
العنصر				
Na	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
Fe	48.6 ± 12.4	53.7 ± 0.7	51.5 ± 0.8	48.4 ± 0.7
Cr	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
Ni	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
Co	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
K	4.5 ± 0.6	2.2 ± 0.2	5.3 ± 0.1	5.0 ± 0.1
Mg	32.1 ± 2.7	33.6 ± 0.4	40.3 ± 1.9	39.0 ± 3.6
Ca	38.1 ± 2.4	50.8 ± 1.3	54.6 ± 0.1	56.6 ± 6.5

نلاحظ من الجدول (1)

تشييط البيلون الحلبي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلد وفعالية استرداد الكروم منه

ويعد ذلك إلى أن عملية تشييط البيلون بالحمض تؤدي إلى استبدال معظم الأيونات المعدنية الموجبة القابلة للاستبدال بأيونات الهيدروجين التي نافست على موقع ارتباط الكروم الفعالة في البيلون مما أدى إلى على عدم ارتباط أيونات الكروم بالبيلون وبقائها في محلول. وقد أعيدت التجربة بعد تسخين البيلون المنشط بحمض الكبريت وحمض كلور الماء إلى درجة حرارة 500°C و لمدة 5 ساعات بهدف تفكك الرابطة القوية بينهما. بينت النتائج أن تشييط البيلون بحمض الكبريت وحمض كلور الماء غير مجد حتى بعد التسخين إذ لم تستطع الحرارة العالية إعادة تشييط البيلون وتفكك الرابطة المتشكلة، ومن ثم فإن المعالجة الحمضية كان لها تأثير كبير في البنية البلورية للغضار نفسه.

من جهة أخرى، يبيّن الشكل (5) أن البيلون الطبيعي أكثر فعالية في إزالة Cr⁺³ من البيلون المعدل (البيلون الصوديومي والبيلون الكالسيومي) إذ انخفضت نسبة الإزالة من 62% بواسطة البيلون الطبيعي إلى ما يقارب 20% لكلا شكلي البيلون. ويعزى ذلك إلى حدوث منافسة بين أيونات الصوديوم (من فحمات الصوديوم) مع أيونات الكروم في التبادل الأيوني مما أدى إلى انخفاض أيونات الكروم المتباردة -2. ومن ثم نسبة الإزالة، كما هو موضح في الشكل (5).



الشكل(5-1): إزالة Cr⁺³ من الماء المنوثر بواسطة البيلون المنشط الحمضي.

الطبقة الثانية ثمانية الوجوه ويتوسط الألمنيوم أو مبادراته في مراكزها.

الطبقة الأولى رباعية الوجه ويتوسط السيليكون في مراكزها.

الطبقة الثالثة كالطبقة الأولى، ثم تتكرر هذه الطبقات. ويلاحظ وجود الشرجات القابلة للاستبدال وبعض جزيئات الماء بين هذه الطبقات. ويبين الشكل (4) بنية الطبقة الرابعة والثمانية [1]



الشكل (4) بنية الطبقة الرابعة والثمانية

3.2. تحديد العناصر المعدنية في أربع عينات حقيقة لمياه الدباغات:

جرى تحديد العناصر المعدنية في أربع عينات حقيقة لمياه جمعت من معامل الدباغة في مدينة دمشق. يبيّن الجدول (2) محتوى العناصر المعدنية فيها وقد تراوح تركيز الكروم بين 6.1 و 8.4 غ L⁻¹.

الجدول (2) العناصر المعدنية في العينات الحقيقة لمياه الدباغة (غ L⁻¹)

	الدباغة 4	الدباغة 3	الدباغة 2	الدباغة 1	الدباغة 0	العنصر
23.2 ± 0.6	22.5 ± 1.0	19.3 ± 0.6	24.9 ± 0.3			Na
< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			Fe
6.4 ± 0.2	6.2 ± 0.2	8.4 ± 0.2	6.1 ± 0.4			Cr
< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02			Ni
< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02			Co
< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5			K
0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.0			Mg
1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0			Ca

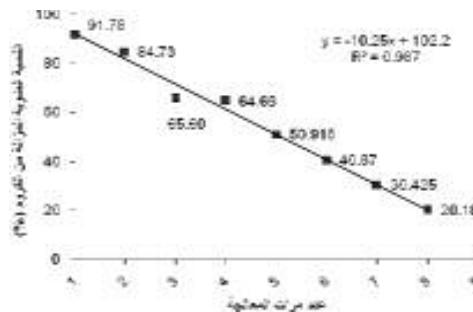
3.3. تشييط البيلون المستعمل

جرى استخدام كميات مختلفة من البيلون (0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.5 و 1 غ) لدراسة فعالية تشييطه باستخدام حمض الكبريت وحمض كلور الماء. بينت النتائج (الشكل 5-1) انخفاض كفاءة البيلون في إزالة Cr⁺³ فيما لو عولج بحمض كلور الماء وحمض الكبريت.

يساوي تركيزه في مياه الدباغة أي نسبة إزالة الكروم متساوية للصفر.

ووجد أنه يمكن استخدام البيلون نفسه 8 مرات لإزالة الكروم من مياه الدباغة إذ تصبح نسبة الإزالة نحو 20%， وفي المررة التاسعة لاستخدام البيلون تكون نسبة الإزالة صفرًا، أي يصبح تركيز الكروم في المياه الناتجة عن البيلون يساوي تركيزها في مياه الدباغة الحقيقة.

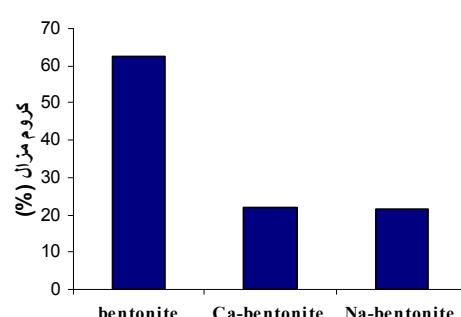
يبين الشكل (6) عدد مرات معالجة مياه الدباغة بكمية البيلون المستخدم نفسه.



الشكل (6) عدد مرات معالجة مياه الدباغة بكمية البيلون المستخدم نفسه.

3.4. استرداد الكروم من البيلون المشبع

استخدمت عدة محليل لاسترداد الكروم من البيلون المستعمل في معالجة مياه الدباغة، وهي حمض الكبريت وحمض كلور الماء وحمض الأزوت والماء الأكسجيني. ويبين الجدول (3) والشكل () تركيز الكروم المسترجع إلى المحلول لدى غسل البيلون المستعمل بحمض الكبريت وحمض كلور الماء وحمض الأزوت والماء الأكسجيني.



الشكل (5-2) : إزالة Cr⁺³ من الماء الملوث بواسطة البيلون المعدل.

وبناءً على ما سبق نجد أن عملية تنشيط البيلون لزيادة فعاليته في إزالة الكروم غير مجدي. ويعزى ذلك لبنية البيلون الفلزية والكيميائية (جدول 1) إذ إنَّ استخدام الحموض أدى إلى تخريب البنية البلورية للبيلون وانخفاض عدد المواقع الفعالة فيه والمسؤولة عن عملية الإزالة. لذلك جرى دراسة تحديد سعة الامترار العظمى للبيلون، وذلك من خلال تحديد عدد مرات معالجة مياه الدباغة بكمية البيلون المستخدم نفسه، وقد جرى استخدام البيلون ذاته عدة مرات إلى أن أصبحت نسبة إزالة الكروم منخفضة جداً، وذلك وفق الطريقة الآتية:

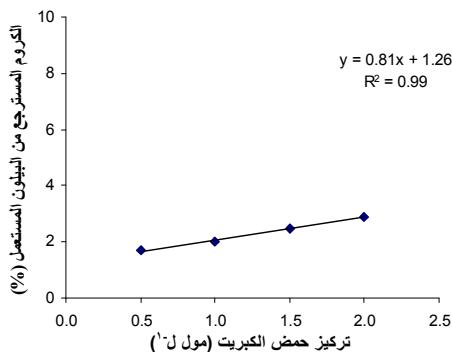
أضيف (25ml) من مياه الدباغة الحقيقة إلى 2 g من البيلون ذي نصف قطر حبيبي 90 ميكروناً ووضعت في جهاز الرج مدة ست ساعات ثم جرى ترشيحها وقياس السائل المرشح على جهاز الطيف المركبي . ثم أضيف 25ml من مياه الدباغة الحقيقة إلى البيلون السابق المستخدم، ووضع على جهاز الرج مدة 6 ساعات ثم جرى ترشيحها وقياسها على جهاز الطيف المركبي .

وكررت الخطوات السابقة نفسها على البيلون نفسه إلى أن أصبح تركيز الكروم في المياه المترشحة

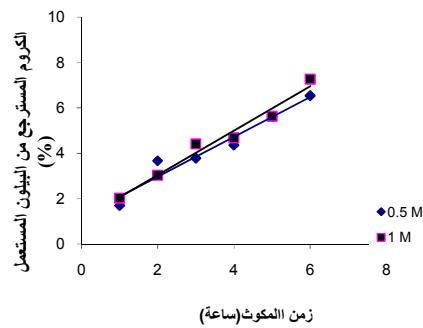
تشييط البيلون الحلي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود وفعالية استرداد الكروم منه

(9). بينت النتائج أنه كلما ازداد تركيز الحمض

ازدادت نسبة استرداد الكروم التي لم تتجاوز 3% عند استخدام حمض الكبريت بتركيز 2 مول ل⁻¹، وأزدادت نسبة الكروم المسترد إلى 8% بعد 6 ساعات كزمن مköث. كانت العلاقة بين نسبة الاسترداد وتتركيز الحمض علاقة خطية. على أية حال، يصعب زيادة حمض الكبريت إلى أكثر من 2 مول ل⁻¹ لأن العملية تصبح غير اقتصادية.



الشكل (8): تأثير التراكيز المختلفة لحمض الكبريت في نسبة استرداد الكروم من البيلون المشبع



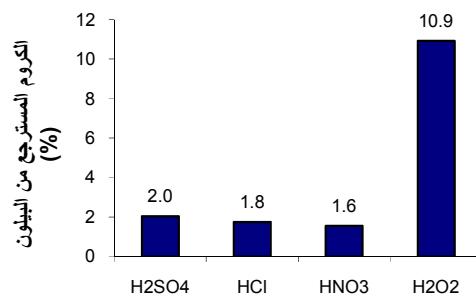
الشكل(9): تأثير زمن المköث وتركيز الحمض في نسبة استرداد الكروم من البيلون المشبع

يبين الشكل (8) والشكل (9) أن نسبة الاسترداد تزداد بازدياد زمن المköث في حين لم تؤدي زيادة تركيز الحمض إلى زيادة ملحوظة في نسبة الاسترداد.

درس استرداد الكروم من البيلون المشبع بواسطة الماء الأكسجيني. ويبيّن الشكل (10) زيادة نسبة الكروم المسترد مع زيادة تركيز الماء الأكسجيني،

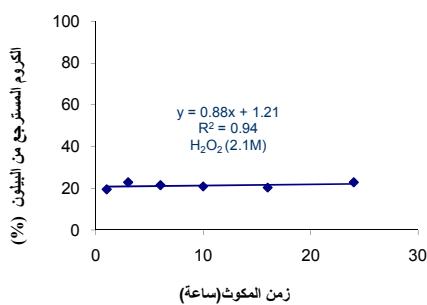
نوع الحمض	تركيز الكروم في البيلون المستخدم (غ ل⁻¹)	تركيز الكروم المسترجع (غ ل⁻¹)	النسبة المئوية للكروم المسترجع (%)
H_2SO_4 (1 مول ل⁻¹)	16.26	0.33	2.0
HCl (1 مول ل⁻¹)	16.26	0.28	1.8
HNO_3 (1 مول ل⁻¹)	16.26	0.25	1.6
H_2O_2 (1 مول ل⁻¹)	16.26	0.79	10.9

الجدول (3): استخدام الحموض لاسترداد الكروم من البيلون



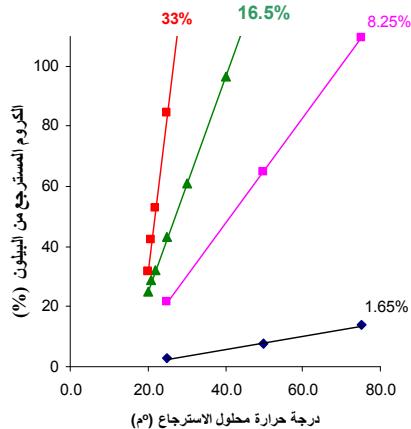
الشكل (7): النسبة المئوية المسترجعة من الكروم من البيلون المشبع.

يبين الشكل (7) عدم فعالية الحموض H_2SO_4 و HCl و HNO_3 في استرداد الكروم من البيلون المشبع إذ لم تتجاوز نسبة الكروم المسترد القيمة 2%. في حين بلغت النسبة المستردبة من الكروم القيمة 11% عند استخدام H_2O_2 بتركيز (1 مول ل⁻¹). ونظراً إلى أن أعلى نسبة للاسترجاع من بين الحموض الثلاثة المستخدمة كانت باستخدام حمض الكبريت لذلك، فقد جرى التحري عن إمكانية زيادة نسبة الكروم المسترجع بتغيير تركيز حمض الكبريت فقط وזמן المköث، كما درس أثر تغيير درجة الحرارة وتركيز H_2O_2 في عملية استرداد الكروم من البيلون المشبع. ويبين الشكل (8) والشكل (9) تأثير التراكيز المختلفة من حمض الكبريت وזמן المköث في نسبة استرداد الكروم من البيلون المشبع. فضلاً عن ذلك، جرى استخدام 0.5 مول من حمض الكبريت مع 0.5 غ من البيلون المشبع وذلك في أربعة معالجة مختلفة الشكل



الشكل (11) تأثير زمن المكوث للماء الأكسجيني في نسبة استرداد الكروم عن البيليون المشبع بتركيز قدره 2.1M وبدرجة حرارة الغرفة

ويبين الشكل (12) العلاقة بين درجة الحرارة ونسبة الاسترداد لتركيزات مختلفة من الماء الأكسجيني خلال زمن قدره ساعة واحدة.



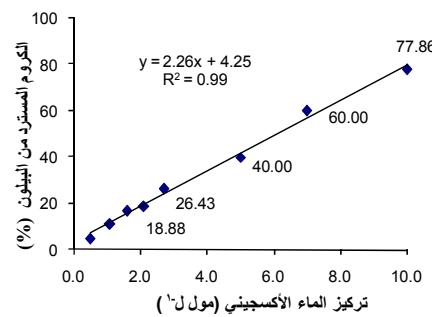
الشكل (12) تأثير التراكيز المختلفة للماء الأكسجيني ودرجة حرارة الوسط في نسبة استرداد الكروم خلال زمن قدره ساعة واحدة

يلاحظ من الأشكال (10) و(11) و(12) ما يأتي:

- 1) كفاءة استخدام الماء الأكسجيني لاسترداد كامل الكروم تقريباً من البيليون المشبع.
- 2) تؤدي زيادة درجة حرارة الوسط إلى زيادة سرعة التفاعل، ومن ثم الوصول إلى الاسترداد الأعظمي بتركيز أقل.

وذلك مدة ساعة وبدرجة حرارة الغرفة، ويلاحظ أيضاً أن هذه الزيادة تكون بشكل خطى ($R^2 = 0.99$)، وبلغت نسبة الاسترداد قيمة عظمى عند استخدام H_2O_2 بتركيز (10 مول ل⁻¹) (بتطبيق المعادلة). أمّا الشكل (11) فيظهر تأثير زمن المكوث في نسبة استرداد الكروم عند استخدام ماء أكسجيني بتركيز قدره 2.1M وبدرجة حرارة الغرفة، إذ يلاحظ أن زيادة زمن المكوث لا يؤدي إلى زيادة ملحوظة على نسبة الكروم المسترد، وأن زمن مكوث قدره ساعة واحدة كافٍ لتحقيق الاسترداد الأعظمي للكروم من البيليون المشبع.

ويبين الشكل (12) تأثير التراكيز المختلفة للماء الأكسجيني ودرجة حرارة محلول تزيد من كفاءة الماء الأكسجيني في استرداد الكروم من البيليون المشبع، كما أن استخدام تراكيز أعلى من H_2O_2 أدت إلى ازدياد نسبة الكروم المسترد، ويعزى هذا إلى حقيقة أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل، ومن ثضمة أكسدة Cr^{+3} إلى Cr^{+6} وذلك على شكل كروماتات $.CrO_4^{-2}$.



الشكل (10) تأثير التراكيز المختلفة من الماء الأكسجيني في نسبة استرداد الكروم من البيليون المشبع خلال ساعة واحدة وبدرجة حرارة الغرفة

تشييط البيلون الحلبي المستخدم في إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود وفعالية استرداد الكروم منه

- 3) يمكن استرداد الكروم بشكل أعظمي بتطبيق إحدى هذه النهاية بشكل آمن في صناعات عديدة مثل صناعة الاسمنت والخزف وغيرها^[15].

4. الاستنتاجات:

1. لا تؤدي عملية تشويط البيلون بالمحاليل التقليدية المعروفة (الحموض المعدنية) للتخلص إلى تحسين فعالية إزالة الكروم من مياه الدباغة.
2. يمكن استرداد الكروم بشكل أعظمي ومدة ساعة واحدة بتطبيق درجة الحرارة الأعلى (75°C) وتراكيز منخفضة للماء الأكسجيني (8.25% ، أو بدرجة الحرارة منخفضة للماء الأكسجيني (33%)).

المراجع

- [1] Bentonite, Illite, Montmorillonite ~ Mystery of Healing Clays.htm://www
- [2] Celik, A.; Yildiz, N.; Calimli, A., 2000, Adsorption of Some Organic Compounds by Hexadecylmethylammonium-Bentonite, Reviews, Chemical Engineering, 16, 301-309
- [3] Cleaner Production Program (CCP). 1999. Revised National Environmental Quality Standards (NEQS). <http://www.cpp.org.pk/legal/RevisedNEQS.pdf>
- [4] Cleaner Production Program (CCP), Pakistan's Leather Industry, <http://www.cpp.org.pk/etpibrchr/brochure-leather.pdf>
- [5] Fabiani, C.; Ruscio, F.; Spadoni, M.; Pizzichini, M., 1997, Chromium(III) Salts Recovery Process from Tannery Wastewaters, Desalination., 10, 183-191.
- [6] Fendrof, S. E.; Zasoski R. J., 1992, Chromium III Oxidation by MnO_2 , Characterization, Environmental Science & Technology, 26, 79-85.
- [7] Gougeon, R.D., Soulard, M., Miehe-Brendle, J., Chezeau, J-M., Le Dred, R., Jeandet, P. & Marchal, R. (2003). Analysis of two bentonites of enological interest before and after commercial activation by solid Na_2CO_3 . Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 4096 - 4100.

- درجة الحرارة الأعلى (75°C) وتراكيز منخفضة للماء الأكسجيني (8.25%) ومدة ساعة واحدة.
- درجة الحرارة الأقل (25°C) وتراكيز عالية للماء الأكسجيني (33%) ولمدة ساعة واحدة.
- فضلاً عمّا سبق فإن فوائد استخدام الماء الأكسجيني لاسترداد الكروم من البيلون عديدة منها:
- إن النسبة المئوية لاسترداد الكروم بالماء الأكسجيني أكبر من الأنواع الأخرى للحموض الأقل (25°C) وتراكيز عالية للماء الأكسجيني (33%).

- إن الماء الأكسجيني متواجد في الأسواق بسهولة.
- إن كمية الماء الأكسجيني الزائدة في محلول لا تشكل تأثيراً ضاراً في الاسترداد، ويمكن أن تنتهي مع مرور الزمن، لذا فهو صديق للبيئة [14].
- يمكن استعمال الكروم المسترد على هيئة كرومات فيحول إلى مركبات مفيدة مثل كرومات الرصاص والباريوم وحمض الكروم وكبريتات الكروم التي تستخدم في صناعات عديدة^[14].

3.5. إمكانية الاستفادة من البيلون الناجم عن الاسترداد

جرى إعادة استخدام البيلون المعالج بالماء الأكسجيني بعد تجفيفه وطحنه وتهيئته لعمليات المعالجة. أوضحت نتائج استخدام البيلون لإزالة الكروم من محلول أن استخدام البيلون المعالج بالماء الأكسجيني لم ينزل الكروم من محلول، وربما يعود ذلك إلى ارتباط الهيدروجين الناجم عن الماء الأكسجيني بمواقع الارتباط بالبيلون عند استرداد الكروم بالماء الأكسجيني، مما أدى إلى منافسة أيونات الكروم بالتبادل الأيوني فيها، ومن ثم انخفاض نسبة الإزالة انخفاضاً كبيراً. وهذا يعني أن البيلون الناجم عن الاسترداد أصبح نفياً. على أية حال، يمكن استخدام

[18] [كاحيا، ح.، 2006، تحضير مواد مازة لبعض الملوثات العضوية بغية التخلص منها في البيئة المائية، رسالة دكتوراه، جامعة حلب.

[8] Hafez, A. I.; El-Manharwy, M. S.; Khedr, M. A., 2002, RO Membrane Removal of Unreacted Chromium from Spent Tanning Effluent, A pilotscale study, part 2. Desalination, 14, 237-242.

[9] Hemming, D.; Hahn, R. E.; Robinson, J. R.; John, W., 1978, Recovery of Chromium Values from Waste Streams by the Use of Alkaline Magnesium Compounds, U.S. Patent 4108596.

[10] In House\Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals (EHC 231, 2005).htm://www

[11] James, M. G.; Beattie, J. K.; Kennedy, B. J., 2000, Recovery of Chromate from Electroplating Sludge, Waste Manage Res, 18, 380-385.

[12] Kocaoba, S.; Akin, G., 2002, Removal and Recovery of Chromium and Chromium Speciation with MINTEQA2, Talenta, 57, 23-30.

[13] Mayer, E., 1997, A System for Recovery and Reuse of Chromium from Spent Tanning Liquor using Magnesium Oxide and Sulphuric Acid.

[14] Pettine, M.; Millero, F. J., 1990, Chromium Speciation in Seawater: The Probable Role of Hydrogen Peroxide, Limnology and Oceanography 35, 730-736.

[15] United States Geological Survey employee, 2006, Bentonite Industry Booming in west, United States Geological Survey employee (USGS).

<http://www.ceg.fsv.cvut.cz/EN/ceg-uvod/03-bentonite.htm>

[16] Yildiz, N.; Kapucu, H.; Calimli, A., 2003, Adsorption of 4-Toluene Sulfonic Acid on Modified Bentonite: Optimization by Response Surface Methodology, J. Eng. Env. Sci., 27, 396-407.

[17] شيخ إسماعيل زاده، م. ن..، 2004، استعمال البيلون الحليبي في معالجة مياه الجفت الناتجة عن معاصر الزيتون، رسالة دكتوراه، جامعة حلب.

Index-1

