

إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود

باستخدام البيلون الحلبي¹

المهندسة سونيا عباسي² الدكتورة هند وهبة³

الدكتور محمد سعيد المصري⁴

المخلص

تعدُّ صناعة دباغة الجلود من أقدم الصناعات في العالم والتي ينتج عنها مخلفات سائلة وصلبة مختلفة، وتعدُّ المخلفات السائلة الحاوية على الكروم من أكثر مخلفات هذه الصناعة تلويثاً للبيئة.

جرى في البحث الحالي إيجاد طريقة جديدة لإزالة الكروم من مياه الصرف الصناعي الناتجة عن دباغة الجلود باستخدام البيلون الحلبي. أوضحت التجارب المخبرية التي أجريت على عينات خُصرت مخبرياً وعينات حقيقية جمعت من بعض معامل الدباغة في مدينة دمشق، أنه يمكن إزالة الكروم بشكل فعال إذ تراوحت نسبة إزالة الكروم من المحلول بين 85-98%. حددت الشروط المثلى لعملية معالجة مياه الدباغة بواسطة البيلون الحلبي فكانت $\text{pH}=4$ وتركيز البيلون 20 غ ل⁻¹ عندما يكون تركيز الكروم 2 غ ل⁻¹ وزمن المكوث 6 ساعات ودرجة حرارة المحلول 30°م باستخدام بيلون ذي نصف قطر حبيبي أصغر من 90 ميكروناً. دلت نتائج تطبيق نموذج فريندليش ونموذج لانغمر لدراسة طبيعة ارتباط الكروم ببيلورات البيلون الحلبي أن أيون الكروم تتبادل مع الأيونات القابلة للتبادل في البيلون. ولهذا جرى دراسة الأثر التنافسي للأيونات الأخرى الموجودة في المحلول على مواقع التبادل. على أية حال، تعدُّ الطريقة المقترحة حلاً بيئياً آمناً لمعالجة مخلفات صناعة دباغة الجلود في سورية. الكلمات المفتاحية: الكروم، صناعة الدباغة، البيلون الحلبي، معالجة مياه الصرف الصناعي.

¹ عُدَّ البحث في سياق رسالة الدكتوراه للمهندسة سونيا عباسي بإشراف الأستاذة الدكتورة هند وهبة وبمشاركة الأستاذ الدكتور محمد سعيد المصري وبدعم مالي 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.

مقدمة:

أدى التطور السريع للصناعات المختلفة بما فيها تعدين معدن الحديد وصهره وصناعة صقل السطوح وإنتاج الطاقة والنفط وصناعة الأسمدة والمبيدات وعلم المعادن للحديد والحديد غير القابل للصدأ والطلاء الكهربائي والتحليل الكهربائي وصناعة الجلد والتصوير وصناعة التطبيقات الكهربائية ومعالجة السطوح المعدنية والطاقة الذرية وغيرها إلى طرح النفايات في البيئة وتحرر المعادن السامة بشكل مباشر أو غير مباشر، مما أدى إلى تلوث مكونات البيئة المختلفة^[3].

وتعدُّ صناعة دباغة الجلود من الصناعات التي أسهمت بتلوث البيئة، ولاسيما عندما تطورت في مطلع القرن العشرين حيث استخدمت أملاح الكروم والمواد الملونة عوضاً عن الدوابغ النباتية^[7، 10].

أجريت دراسات عالمية مفصلة حول إزالة الملوثات المعدنية من مياه الصرف الصناعي بطرائق عديدة كالترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني والمعالجة الكهروكيميائية وتقنيات الأغشية والامتزاز على الكربون الفعال وغيرها^[4، 9]. وبيّنت نتائج هذه الدراسات عدم جدوى الترسيب الكيميائي والمعالجة الكهروكيميائية في حال التراكيز المنخفضة من أيونات المعدن في المحلول المائي (ما دون المجال 1-10 ملغ ل⁻¹)، فضلاً عن إنتاج كمية كبيرة من النفايات والتي تكون معالجتها أكثر صعوبة، بينما دلت النتائج أن طرائق التبادل الأيوني والأغشية الرقيقة والامتزاز على الكربون مكلفة جداً وبالأخص عندما يراد معالجة كميات كبيرة من المياه. ولهذا سعى الباحثون إلى إيجاد طرائق عملية كامتزاز أيونات المعادن على الكتلة الحيوية الطبيعية (Biomass) والتي تتميز بشكل فعال بخاصية احتجاز الأيونات من محاليل معقدة التركيب وذات التمديد العالي والحجوم الكبيرة^[13].

فضلاً عن ذلك، استخدمت المواد الطبيعية (Natural Materials) في إزالة المعادن الثقيلة كالغضار المعدني المتميز بسعته التبادلية الكاتيونية العالية كالمونتموريلنيت

(morillonite)^[2] والألوفين (allophane)^[11] والسيبوليت (sepiolite)^[3] والبنتونيت "البيلون" (bentonite)^[15]. تعتمد إزالة الكاتيونات المعدنية بواسطة الغضار على عدة عوامل منها خواص الغضار الكهربائية وعلى الخصائص الحامضية والقلوية للغضار وطبيعة الأيون المعدني نفسه (نصف قطره وحجم شحنته وقوتها) وتركيز المعدن والأيونات المنافسة في المحلول ودرجة حموضة الوسط ودرجة الحرارة^[2]. ولهذا استخدم البيلون بشكل واسع لإزالة الملوثات المعدنية^[1] بما فيها النظائر المشعة من المحاليل المائية^[6]. فقد استخدم مؤخراً معالجة مياه الصرف الصناعي (مياه الجفت) الناتجة عن معاصر الزيتون^[15]، ومعالجة مياه صرف معامل الصباغة^[18]، كما استعمل البيلون الحلبى كحامل في التحليل باستخدام الكروماتوغرافيا^[16]،^[17]. فضلاً عن ذلك، فقد استخدم البيلون في امتزاز الملوثات العضوية في مياه الصرف الصناعي^[12]،^[14].

تعدُّ صناعة دباغة الجلود في سورية من الصناعات الإستراتيجية المهمة، فهي تؤمن حاجة القطر ذاتياً من الجلود المدبوغة. فقد شهد القطر تطوراً واسعاً في صناعة دباغة الجلود، إذ يوجد أكثر من 280 دباغة متمركزة في محافظتي دمشق وحلب، بعضها صغير والآخر متوسط. وقد توضع مصانع وورشات الدباغة في دمشق عشوائياً على ضفاف نهر بردى ضمن الأراضي الزراعية. مما أدى إلى ظهور ملوثات عديدة في مياه الصرف الناتجة عنها كالكبريت والكروم والزيوت والشحوم وغيرها، تجاوز بعضها الحدود المسموح بها لإلقتها في شبكة الصرف الصحي ناهيك عن طرح هذه النفايات السائلة في مجرى نهر بردى، مما أدى إلى ظهور آثار سلبية في التربة والماء والهواء للمناطق الزراعية المجاورة.

هدف البحث الحالي إلى دراسة إمكانية إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن دباغة الجلود باستخدام البيلون الحلبى المتوافر طبيعياً بكميات كبيرة في مدينة حلب وبكلفة منخفضة. وتعود قدرة البيلون الحلبى على إزالة المعادن من المحاليل المائية

إلى تركيبه الألمنيوسيليكات ($Al_4Si_8O_{20}.nH_2O$) وبنيتة الهيكلية المميزة التي تجعله مناسباً لإزالة المعادن الثقيلة (ولاسيماً الكروم) من المياه الملوثة الناتجة عن دباغة الجلود.

تسهم عملية معالجة مياه الصرف الصناعي الناتجة عن صناعة الدباغة في حماية البيئة والإنسان والاستفادة من المياه المعالجة اقتصادياً دون الحاجة إلى طرائق مرتفعة الكلفة كالمبادلات الأيونية الصناعية.

1. المواد والطرائق:

1.1. المواد المستخدمة:

البيلون الطبيعي – حمض الأزوت تركيز 65% – حمض الفلور تركيز 40% – كبريتات الكروم الصلبة $Cr_2(SO_4)_3$.

1.2. جمع العينات وتحضيرها:

1.2.1. التحضير الأولي للبيلون:

جرى جمع قرابة 5 كغ من البيلون الحلبى من مدينة حلب (منطقة تل عجار). طحنت العينة بالمطحنة والهاون، ثم جرت مجانستها بجهاز التجانس مدة 24 ساعة، ومن ثم مررت العينة عبر مناخل بقياسات حبيبية متنوعة: ($850, 850-300, 300-150, 150$) - >850 ($90, <90$) ميكرونًا، وخرزت في عبوات محكمة الإغلاق لحمايتها من الرطوبة.

1.2.2. تحليل عينات البيلون الخام:

أجرينا مجموعة من التحاليل على البيلون الخام لتحديد خواصه وهي:

• تعيين التركيب الميكانيكي للبيلون:

جرى تعيين التركيب الميكانيكي للبيلون المستخدم في التجارب باستخدام طريقة المكثاف (Hydrometer).

• **تعيين التركيب الكيميائي للبيلون:**

جرى تعيين التركيب الكيميائي للبيلون بواسطة تقانة الامتصاص الذري وفق الطريقة الآتية:

جرت معالجة 0.5 غ من البيلون بواسطة 5 مل من حمض الآزوت تركيز (65%) و5 مل من حمض الفلور بتركيز (40%). سخن المزيج إلى درجة حرارة 100^oم مدة يومين حتى التهضيم الكامل. مدد المحلول الناتج إلى 25 مل وقيست العينات بواسطة مطياف الامتصاص الذري من نوع (Perkin-Elmer 2380).

1.2.3. جمع عينات مياه صرف دباغة الجلود

جرت 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 تعيين محتواها من الأيونات المعدنية بواسطة تقانة الامتصاص الذري وفق الطريقة الآتية:

- جرت إضافة 1 مل من مياه الدباغة إلى 10 مل من حمض الآزوت بتركيز (65%)
- سُخِّن المزيج بواسطة جهاز التسخين إلى درجة حرارة 100^oم إلى قرب الجفاف.
- أُضيف مرة أخرى حمض الآزوت وسخنت العينة إلى قرب الجفاف. أُعيدت هذه التجربة ثلاث مرات حتى التأكد من عدم وجود مواد منحلة وإتمام عملية التهضيم.
- وبعد الجفاف جرت إضافة 1 مل من حمض الآزوت وأكمل الحجم إلى 25 مل ماء مقطراً.
- وبعد ذلك حلت العينات بواسطة جهاز الامتصاص الذري من نوع (Perkin-Elmer 2380).

1.2.4. تحضير محلول صناعي لمياه الدباغة:

1.2.5. لتحديد الشروط المثلى لإزالة الكروم من البيلون، جرى تحضير محلول صناعي من الكروم يحتوي على أيون الكروم بتراكيز قريبة من تركيزه في مياه الدباغة وذلك بإضافة 39غ من ملح كبريتات الكروم $Cr_2(SO_4)_3$ (وهو الملح المستخدم في دباغة الجلود) إلى 1 ل من الماء المقطر ليصبح تركيز الكروم في المحلول 10غ ل⁻¹.

أما المعاملات التي جرت دراستها لتحديد الشروط المثلى لإزالة الكروم من مياه صرف الدباغات فهي:

- أ- تعيين أفضل حجم حبيبي للبيلون لإزالة الكروم.
- ب- تأثير تغيير درجة حرارة تجفيف البيلون في النسبة المئوية المزالة من الكروم.
- ت- تعيين زمن التوازن.
- ث- تأثير تركيز البيلون في النسبة المئوية المزالة.
- ج- تأثير تغيير حموضة الوسط في النسبة المئوية المزالة.
- ح- تأثير تغيير حرارة الوسط في النسبة المئوية المزالة.
- خ- تأثير وجود الكاتيونات المنافسة في النسبة المئوية المزالة من الكروم.

2. النتائج والمناقشة:

1.2. التركيب الميكانيكي والكيميائي للبيلون المستخدم:

يبين الجدول رقم (1) تركيب تربة البيلون وفقاً لتدرجه الحبيبي إذ يلاحظ أن البيلون يتألف من نسبة لابأس منها من الغضار تصل إلى 48% مع نسبة مماثلة تقريباً من الرمل إذ لا تختلف نسب هذين التركيبين من تربة ذات حجم حبيبي كبير أو صغير، في حين اختلفت نسبة السيلت من حجم حبيبي وآخر. يبين الجدول (2) تركيز بعض العناصر المعدنية في حبيبات البيلون (ملغ كغ⁻¹). يلاحظ من الجدول (2) أن تراكيز العناصر الميغسة لا تتغير بتغير حجم حبيبات البيلون. فضلاً عن ذلك، يبين الجدول

(3) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للبيلون المستخدم في البحث إذ يلاحظ أن سعة التوصيل الكهربائي تزداد مع تناقص حجم الحبيبات، أما تركيز الأيونات الذائبة في المحلول و الكاتيونات المتبادلة فيلاحظ أنها لا تتغير باختلاف حجم الحبيبات.

الجدول (1) تركيب تربة البيلون وفقاً للتوزيع الحبي

نصف قطر حبيبات البيلون (ميكرون)	غضار (%)	سليبت (%)	رمل (%)
<90	41.13	17.99	40.87
90-150	40.92	7.67	51.41
150-300	46.15	7.69	46.15
300- 850	48.59	2.56	48.85

الجدول (2) التركيب الكيميائي للبيلون وفق التوزيع الحبي(التركيز ملغ كغ-1)

العنصر	>90ميكرون	(150-90) ميكرون	(300-150) ميكرون	(300-850) ميكرون
Na	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
Fe	48.4 ± 0.7	51.5 ± 0.8	53.7 ± 0.7	48.6 ± 12.4
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	5.0 ± 0.1	5.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	4.5 ± 0.6
Mg	39.0 ± 3.6	40.3 ± 1.9	33.6 ± 0.4	32.1 ± 2.7
Ca	56.6 ± 6.5	54.6 ± 0.1	50.8 ± 1.3	38.1 ± 2.4

الجدول (3) بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للبيلون

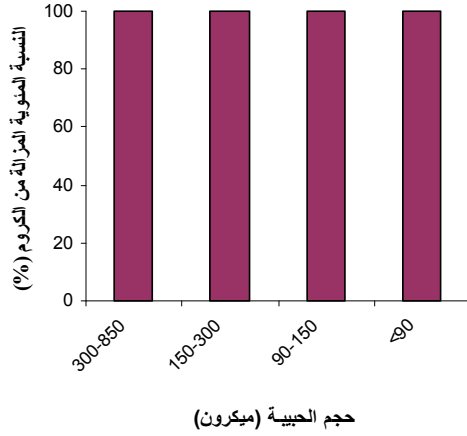
الكاتيونات المتبادلة	الأيونات الذائبة ميلي مكافئ ل ⁻¹										التوصيل الكهربائي ميكروسمنز ⁻¹	pH	الفطر الحبي للبيلون (ميكرون)		
	الكاتيونات					الأيونات									
ميلي مكافئ لكل 100 غ (تربة)	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	الكلية	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻			
	30.19	29.37	0.79	0.78	61.64	0.72	0.41	0.07	0.60	0.93	0.31	0.56	180	7.61	<90
	31.69	29.46	0.74	0.62	52.05	0.65	0.42	0.06	0.56	0.42	0.62	0.64	161	7.58	150-90
	29.26	29.40	0.64	0.71	64.25	0.63	0.36	0.04	0.60	0.34	0.62	0.67	146	7.22	300-150
	29.77	28.48	0.58	0.68	52.92	0.44	0.44	0.03	0.59	0.23	0.62	0.66	138	6.53	850-300

2.2. الشروط المثلى لإزالة الكروم باستخدام البيلون:

أ- تعيين أفضل حجم حبي من البيلون لإزالة التلوث بالكروم:

يبين الشكل (1) تأثير حجم حبيبات البيلون في النسبة المئوية المزالة من الكروم. يلاحظ من الشكل أنه لا يوجد أثر واضح لاختلاف حجم حبيبات البيلون في فعالية إزالة الكروم من المحلول، إذ بلغت النسبة المئوية المزالة من الكروم 100% عند

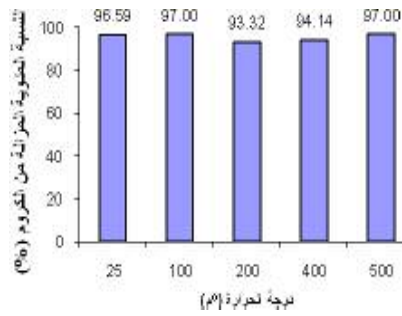
استخدام بييلون ذي نصف قطر حبيبية أقل من 90 ميكرونًا، وربما تشير هذه النتيجة بشكل مبدئي أن إزالة الكروم لا تتم عن طريق الامتزاز الذي يتأثر بالسطح الفعال للسطح الماز (البييلون) والذي يزداد بزيادة نعومة المادة.



الشكل 1. تأثير حجم حبيبات البييلون في النسبة المئوية المزالة من الكروم.

ب- تأثير درجة تجفيف البييلون في إزالة الكروم:

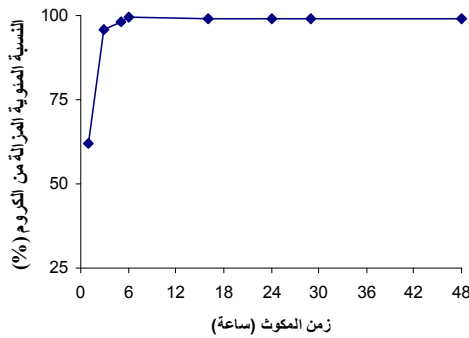
يبين الشكل (2) تأثير درجة تجفيف البييلون في كمية الكروم المزالة من المحلول. إذ يلاحظ أن تجفيف البييلون ليس له تأثير ملحوظ في نسبة الإزالة، وأن درجة الحرارة العادية 25-30 درجة مئوية تعطي نسبة إزالة نحو (96.59%). ويفسر ذلك بأن تسخين البييلون لا يؤثر في زيادة مواقع ارتباط الكروم على البييلون.



الشكل 2. تغير نسبة الكروم المزالة مع تغيير درجة حرارة تجفيف البيبلون

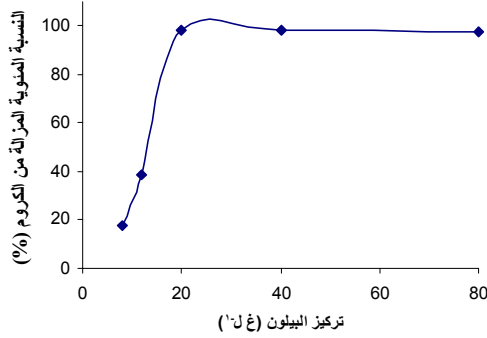
ت- تأثير زمن المكوث:

يبين الشكل (3) تأثير زمن مكوث البيبلون في المحلول في نسبة إزالة الكروم باستخدام البيبلون ذي نصف قطر حبي >90 ميكرونًا. يلاحظ من الشكل أن نسبة الإزالة تزداد مع زيادة زمن المكوث وبلغت قيمة عظمى قدرها 97.96% خلال زمن 6 ساعات وكلما ازداد زمن المكوث ازدادت فرصة ارتباط أيونات الكروم بمواقع الارتباط بالبيبلون إلى أن بلغت قيمة عظمى وقدرها 99.58% بعد 8 ساعات، حيث لم يعد لزيادة الزمن أي تأثير في نسبة الإزالة لانتقال كامل أيونات الكروم من المحلول.



الشكل 3. تغير نسبة الكروم المزالة مع زمن المكوث

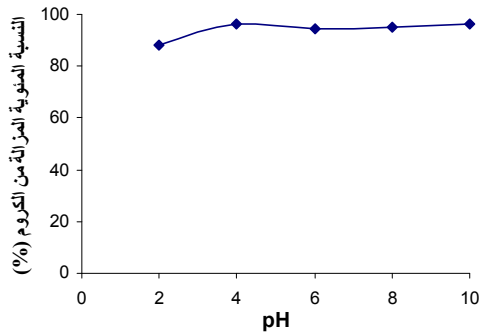
ث- تأثير تركيز البيلون في المحلول في النسبة المئوية المزالة من الكروم: يبين الشكل (4) تأثير تركيز البيلون في المحلول في النسبة المئوية المزالة من الكروم. ويلاحظ من الشكل (4) ازدياد نسبة الإزالة بازدياد تركيز البيلون المستخدم في المحلول إلى أن يصل تركيز البيلون إلى 20 غ ل⁻¹ فتصبح نسبة الإزالة 98.15%، وتعود هذه التابعة إلى الحقيقة أنه كلما ازداد تركيز البيلون في المحلول ازدادت مواقع الارتباط المتوفرة لارتباط الكروم مع البيلون.



الشكل 4. تغير نسبة الكروم المزالة مع تغير تركيز البيلون في المحلول

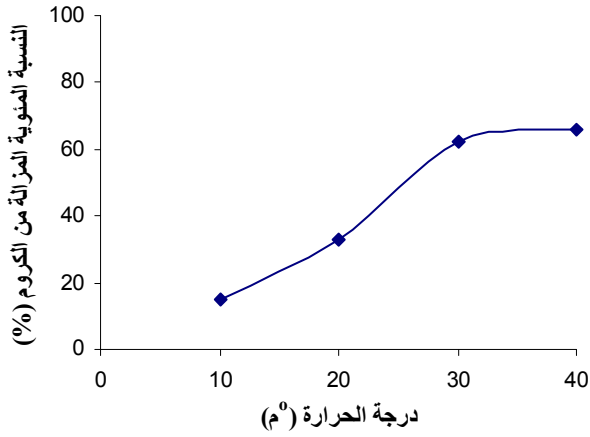
ج- تأثير تغيير درجة حموضة الوسط في النسبة المئوية المزالة: يبين الشكل (5) تأثير تغيير حموضة الوسط في النسبة المئوية المزالة للكروم، إذ يلاحظ أنه يمكن إزالة الكروم من محاليل ذات درجات حموضة مختلفة وبكفاءة تقارب 85% من أجل المحاليل الحامضية (pH = 2) وتزداد هذه الكفاءة لتتجاوز 90% في المحاليل ذات الرقم الهيدروجيني الأعلى، وعندما يصبح المحلول قلوياً (pH = 10) يترسب الكروم على هيئة هيدروكسيد، ولهذا فإن pH = 4 هي الأفضل لإزالة الكروم من المحلول باعتماد نصف قطر حبي للبيلون >90 ميكروناً، وهي قريبة درجة حموضة مياه الدباغة (pH = 3.5-4). ومن جهة أخرى، تتنافس أيونات الهيدروجين والكروم في المحاليل ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض (المحاليل الحامضية) على

مواقع الارتباط بالبيلون، فكلما ازدادت درجة الحموضة انخفض عدد أيونات الهيدوجين وازدادت فرصة ارتباط الكروم على البيلون، مما يؤدي إلى زيادة نسبة الإزالة.



الشكل 5. تأثير درجة حموضة المحلول في النسبة المئوية المزالة من الكروم

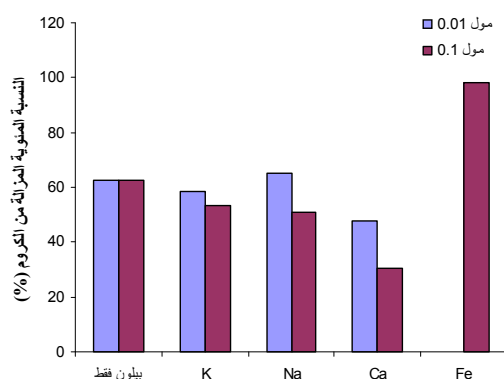
ح- تأثير تغيير درجة حرارة مياه الصرف الصناعي في النسبة المئوية المزالة: يبين الشكل (6) تأثير تغيير درجة حرارة الوسط المائي على النسبة المئوية المزالة للكروم وذلك باعتماد نصف قطر حبيبي >90 ميكرونًا وتركيز البيلون 20 غ ل⁻¹ وزمن مكوث ساعة واحدة. ويلاحظ من الشكل (6) ازدياد كفاءة إزالة الكروم بازدياد درجة حرارة المحلول من 15% عند الدرجة 10°م إلى 66% عند الدرجة 40°م. ويعزى ذلك إلى ازدياد سرعة ارتباط الكروم على البيلون كلما ازدادت درجة حرارة الوسط، ولهذا ينصح باستخدام درجات حرارة أقل من 40°م تجنباً لازدياد كلفة عملية الإزالة. على أية حال، يفضل استخدام درجة حرارة الغرفة لإزالة الكروم والتي تعطي نسبة إزالة قدرها 62.46% لزمن مكوث قدره ساعة واحدة.



الشكل 6. تأثير درجة حرارة الوسط في النسبة المئوية المزالة من الكروم.

خ- تأثير وجود الكاتيونات المنافسة في إزالة الكروم:

يبين الشكل (7) تأثير وجود بعض الكاتيونات في المحلول في إزالة الكروم وذلك باستخدام بيولون ذي نصف قطر حبي > 90 ميكرونًا وتركيز 20 غ ل⁻¹. جرت مقارنة تركيزين للأيونات المنافسة (0.01 و 0.1 مول ل⁻¹). بيّنت النتائج أن التراكيز المنخفضة من الكاتيونات لا تؤثر بشكل واضح في نسبة إزالة الكروم، في حين أدت التراكيز المرتفعة إلى خفض تركيز الكروم المزال من المحلول، ويعود ذلك إلى أن ازدياد تركيز الكاتيونات في المحلول أدى إلى خفض مواقع الارتباط على البيولون وتنافس الكروم عليها. كما يلاحظ أن وجود أيونات الحديد بتركيز مرتفعة قد أدى إلى إزالة كاملة للكروم من المحلول نتيجة تشكل ماءات الحديد التي تؤدي دوراً مهماً في امتزاز المعادن الثقيلة ومنها الكروم، أما التركيز المنخفض منه فقد كان من الصعوبة تحديد تأثيره في الإزالة بسبب تداخل لون الكروم والحديد لدى قياس الامتصاصية الضوئية.



الشكل 7. تأثير الكاتيونات المضافة في النسبة المئوية المزالة من الكروم

2.3. تحديد طبيعة ارتباط الكروم على البيلون:

تحديد طبيعة ارتباط الكروم على البيلون باستخدام نموذجي لانغمير وفريندليش

تجريبياً

رسمت القيمة التجريبية لتركيز الكروم المتبقي لمحاليل كروم صناعية حضرت من كبريتات الكروم وبتركيز 10 غ ل⁻¹ وعولجت بالبيلون الحليبي. خضعت المحاليل المعلقة الحاوية على البيلون لعملية الرج مدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر، ورشحت العينات بعد ذلك وأخذ المحلول الصافي، وقيست امتصاصيته بجهاز التحليل الطيفي (إنتاج شركة Jenway نموذج 6105 V.V/vis) عند طول موجة الامتصاص الأعظمي الموافقة لأيون الكروم الثلاثي (419 نانو متراً).

استُخدمَ نموذجان لدراسة الارتباط وهما نموذج لانغمير (Langmuir) ونموذج فريندليش (Freundlich)

حسبت كمية الكروم الممتزة على البيلون عند التوازن من معادلة التوازن الكتلي الآتية:

$$q = (C_i - C) \frac{V}{W} \quad (1)$$

إذ: q : كمية أيون الكروم المتوازنة الممتزة على البييلون (ملغ غ-1)

C_i: تركيز الكروم البدائي في المحلول (ملغ ل-1)

C: تركيز الكروم في المحلول عند التوازن (ملغ ل-1)

V: حجم محلول العينة (ل)

W: كمية البييلون المضافة (غ)

أما من أجل دراسة انتزاز الكروم من البييلون إلى المحلول فقد أنجزت التجارب باستخدام البييلون المستخدم في دراسات الامتزاز حيث أخذ البييلون المحمل بالكروم وأضيف له 100 مل من الماء ثنائي التقطير وجرى تحريكه مدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رشحت العينة باستخدام فلتر 0.45 ميكرونًا وعُيِّنَ تركيز الكروم المتبقي في المحلول. حسبت كمية الكروم المنتزة من البييلون من المعادلة (1).

يمكن أن يوصف توازن الكروم بين الطورين السائل والصلب (البييلون) بنماذج مختلفة من الامتزاز. ومن أجل دراسة سعة الامتزاز والانتزاز لمتغير واحد، جرى استخدام نموذجي التوازن للانغمير وفريندليش.

قيم ثوابت لانغمير

يمكن أن يعدَّ نموذج لانغمير أفضل نموذج معروف ومطبق تطبيقاً واسعاً على ثوابت الامتزاز. يفترض هذا النموذج امتزازاً وحيد الطبقة مع توزع متجانس لمواقع الامتزاز وطاقات الامتزاز، دون تفاعلات بين الجزيئات الممتزة. أعطى هذا النموذج توافقاً جيداً على طيف واسع من النتائج التجريبية ويمكن تمثيله كالاتي^[13]:

$$q = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f} \quad (2)$$

إذ: C_f : تركيز الكروم عند التوازن (ملغ ل-1).

q : كمية أيونات الكروم الممتزة (ملغ غ-1).

q_{max} : الكمية العظمى من أيونات الكروم لكل واحدة وزن من كتلة البيلون (ملغ غ-1).

b : ثابت توازن الامتزاز (ل ملغ-1).

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (2) للنموذج الخطي الآتي:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} \left(\frac{1}{b} C_f + 1 \right) \quad (3)$$

قيم ثوابت فريندليش

يمكن تطبيق هذا النموذج التجريبي بحالة الامتزاز على السطوح غير المتجانسة فضلاً عن الامتزاز المتعدد الطبقات ويعبر عنه بالمعادلة (3) [13]. وتستخدم قيم ثوابت فريندليش أيضاً استخداماً واسعاً على الرغم من عدم إعطاء معلومات عن سعة الامتزاز وحيد الطبقة، على العكس من نموذج لانغمير.

$$q = k_f C^n \quad (4)$$

إذ: C : تركيز الكروم عند التوازن ملغ ل-1.

q : كمية أيونات الكروم الممتزة ملغ غ-1.

k_f و n : ثوابت ادمصاص فريندليش.

وتستخدم المعادلة (4) كثيراً بشكلها الخطي بأخذ لوغاريتم الطرفين للمعادلة (4) فتصبح على الشكل الآتي:

$$\log q = \log k_f + \frac{1}{n} \log C \quad (5)$$

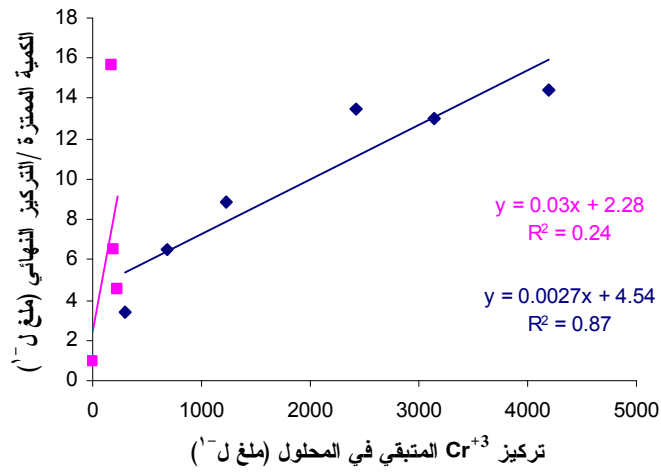
سعة امتزاز Cr^{+3}

حسبت ثوابت لانغمير من المعادلة (3) بعد رسم العلاقة بين $1/C_f$ و $1/q$ (الشكل 8)، في حين حسبت ثوابت فريندلش من المعادلة (5) بعد رسم العلاقة بين $\log(C)$ و $\log(q)$ (الشكل 9). يبين الشكلان (8 و 9) أن عملية احتجاز الكروم بواسطة البيلون في المحاليل ذات تركيز الكروم فيها أقل من 2 غ ل-1 هي عملية تبادل أيوني. في حين تصبح العملية امتزازاً في التراكيز الأعلى من 2 غ ل-1. ويعزى هذا إلى قيمة n حيث $n > 0 = 0.52 > 1$ تعطي ألفة عالية بين البيلون والكروم. في حين يبين الجدول (4) أن سعة امتزاز Cr^{+3} العظمى بلغت قيمة وقدرها 370.4 ملغ من Cr لكل غرام من البيلون. علاوة على ذلك، جرت دراسة عملية انتزاز Cr^{+3} عن البيلون وذلك بمقارنة نتائج امتزازه بواسطة البيلون مع نتائج انتزازه عن البيلون. ولهذه الغاية جرى أخذ البيلون الناجم عن دراسة الامتزاز وغمر في 100 مل من الماء المقطر وترك مدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة (25م) ثم رشحت العينة وجرى تعيين تركيز Cr^{+3} المنتز إلى المحلول. أظهرت النتائج أن كمية Cr^{+3} المنتز لا تتجاوز (5%) من كمية Cr^{+3} الممتزة (الشكل 10).

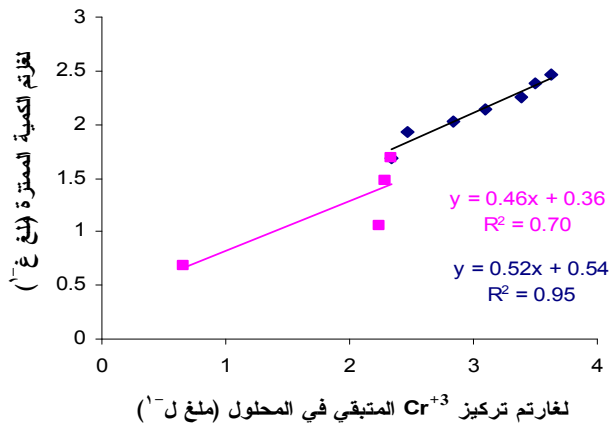
الجدول 4. معاملات الامتزاز وحيد الطبقة لنموذجي لانغمير وفريندلش المطبقة على امتزاز Cr^{+3}

باستخدام البيلون

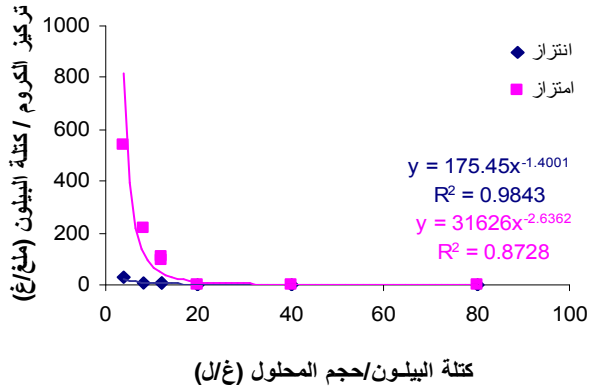
فريندلش			لانغمير		
R^2	k_f	$1/n$	R^2	q_{max} (ملغ غ ⁻¹)	b (ل غ ⁻¹)
0.95	3.5	0.52	0.87	370.4	0.0006



الشكل 8. تطبيق معادلة لانغمير لامتزاز Cr^{+3} بواسطة البيلون.



الشكل 9. تطبيق معادلة فريندليش لامتزاز Cr^{+3} بواسطة البيلون.



الشكل 10. امتزاز Cr+3 من المحلول بواسطة البييلون وانتزازه عنه.

2.4. استخدام الطريقة المقترحة لإزالة الكروم من مياه الدباغات:

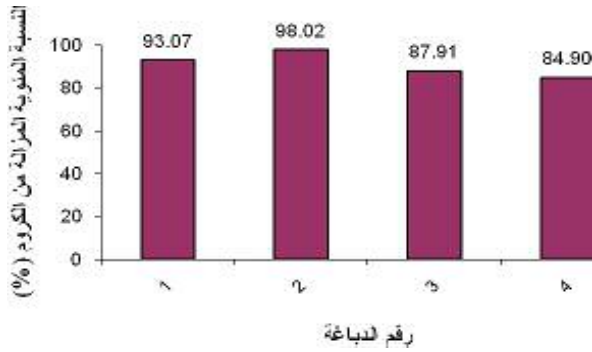
يبين الجدول (5) تراكيز العناصر المعدنية بما فيها الكروم في مياه الدباغة الحقيقية. تراوح تركيز الكروم بين (6.1 و 8.4) غ ل⁻¹.

جرى تطبيق الشروط المثالية التي تم الحصول عليها وفق التجارب المخبرية وهي (PH = 4) ودرجة الحرارة 30°م وتركيز البييلون 20 غ ل⁻¹ عندما يكون تركيز الكروم في المحلول 8 غ ل⁻¹ وبييلون ذي نصف قطر حبي > 90 ميكروناً وزمن مكوث 6 ساعات) على العينات الأربع لمياه الدباغات وكانت النتائج كما هي مبينة في الشكل (11).

الجدول (5) العناصر المعدنية في العينات الحقيقية لمياه الدباغة (ملغ مل⁻¹)

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

يلاحظ من الشكل (11) أن نسبة إزالة الكروم قد تراوحت بين 85 و 98 % ، ويفسر هذا التفاوت وفقاً للتحليل الكيميائي لمياه الدباغات التي نرى فيها أن الدباغة رقم (2) تحتوي على تراكيز أقل من الصوديوم من بقية مياه الدباغات الأخرى، مما أدى إلى إزالة أعلى للكروم من المحلول، وهذا ما يؤكد عامل تأثير تنافس الكاتيونات في نسبة إزالة الكروم.



الشكل 11. النسبة المئوية المزالة من الكروم في عينات مياه الدباغات

2.5. اقتصاديات تقانة المعالجة:

3-5-1 كلفة المعالجة:

عند اختيار تقانة معالجة لآبد من إجراء تقييم الكلفة ومقارنتها بين الخيارات المتعددة. تحسب الكلفة الكلية لتقانة ما على الشكل الآتي:

$$\text{الكلفة الكلية} = \text{كلفة رأس المال} + \text{كلفة التشغيل السنوية}$$

وذلك خلال مدة عمر الجهاز.

تتألف كلفة رأس المال الكلية من كلفة مباشرة وغير مباشرة تتعلق بالموقع والتركيب فضلاً عن كلفة شراء التجهيزات. بعض التقانات لا تتطلب كثيراً من تحضير الموقع والتركيب، في حين تتطلب تقانات أخرى تحضيرات مكثفة.

البنود التالية تعطي أمثلة عن الكلفة المباشرة وغير المباشرة التي يجب أخذها بالحسبان عند اختيار تقانة المعالجة:

الكلفة المباشرة:

- كلفة التجهيزات (متضمناً أجهزة ملحقة، أدوات، أجهزة مراقبة،...الخ).
- التركيب في الموقع
- تحضير الموقع العام للمنشأة من حيث:
- البناء (جديد أو تجديده)
- تحضير الأرضية لموقع الأجهزة
- الخدمة الكهربائية للأجهزة وملحقاتها
- تمديد الأنابيب
- التدفئة والتهوية
- الإنارة
- التصريف الصحي
- نظام الإطفاء (المرشات)
- الدهان والعزل

الكلفة غير المباشرة:

- إدارة المشروع
- الترخيص
- التجارب
- التشغيل

أما كلفة التشغيل السنوية فهي الكلفة السنوية لتشغيل الأجهزة مدة عمرها التي تتضمن كلفة مباشرة وغير مباشرة.

الكلفة المباشرة:

- الأطر العمالية (تدريب ومراقبة وتشغيل)
- مصروفات: كهرباء - ماء - وغيرها
- تجهيزات: مضخات - سكورة - وغيرها
- استهلاكيات: مواد للمعالجة - وغيرها
- صيانة (دورية وغير دورية): مواد - قطع غيار - عمل الصيانة - كلفة المعالجة في أوقات تعطل محطة المعالجة أو إيقافها للصيانة

الكلفة غير المباشرة:

- نفقات عامة
- كلفة الإدارة
- تأمين
- كلفة الرخص السنوية
- الفحوصات الدورية

ومن ثمَّ تكون الكلفة الكلية مساوية لمجموع تكاليف رأس المال مضافاً إليها كلفة التشغيل السنوية خلال مدة عمر الجهاز.

3-5-2 مقارنة اقتصادية بين الطرائق المختلفة لإزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن دباغة الجلود

يبين الجدول (6) الكلفة التشغيلية لبعض تقانات المعالجة لإزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن دباغة الجلود وكفاءة الإزالة ومقارنتها بالمعالجة بالبيبلون الحلبي.

الجدول (6): كلفة بعض تقانات المعالجة لإزالة الكروم. المصدر [14].

طريقة المعالجة	كلفة مواد المعالجة\$/m ³	نسبة الإزالة %
باستخدام البيلون الحلبى	20	98%
باستخدام الفحم الفعال	1175	85%
باستخدام كلور الحديد	450	79%
باستخدام كبريتات الألمنيوم	775	89%
باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم	300	95%

يلاحظ من الجدول أعلاه أن استخدام البيلون الحلبى لإزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن دباغة الجلود هو الأقل كلفة والأكثر كفاءة بمقارنتها مع الطرائق الأخرى. الاستنتاجات:

نستنتج من الدراسة ما يأتي:

إن أفضل الشروط للحصول على أكبر نسبة لإزالة الكروم من مياه الدباغات هي: PH=4، درجة الحرارة 30° مئوية، سرعة الرج 200 دورة/الدقيقة، تركيز البيلون 20غ/ل عندما يكون تركيز الكروم في المحلول 0.8غ/ل، وبيلون ذي نصف قطر حبيبي أصغر من 90 ميكرونًا، ومدة مكوث للبيلون تساوي 6 ساعات، تكون نسبة الإزالة (97%).

تتناقص سعة التبادل الأيوني للكروم على البيلون بازدياد تركيز الكاتيونات (Na, k, Ca) في مياه الدباغة.

إن عملية إزالة الكروم بالبيلون هي عملية تبادل أيوني وفق قانون فريندليش. وجود علاقة غيرخطية لامتزاز الكروم على البيلون عند تطبيق نموذجي لانغمير وفريندليش.

إن استخدام البيلون بتركيز أعلى من (20غ/ل) في إزالة الكروم يؤدي إلى إختفاء ظاهرة الانتزاز وعودة شوارد الكروم إلى المحلول ومن ثمّ يمكن استخدام البيلون المحتجز للكروم بشكل آمن.

تعد الطريقة المقترحة ناجحة لإزالة الكروم من مياه الدباغة الحقيقية، ويمكن أن تكون حلاً بيئيًا لمشكلة الصرف الصناعي الناجم عن صناعة الدباغة في سورية.

المراجع

- [1] Abdel-Aal, S. E.; Sokker, H. H.; Dessouki, A. M., 2002, **Removal of Some Heavy Metals by Natural and Synthetic Materials and Effect of Gamma-Radiation**, Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications, 35, 1, 57-70.
- [2] Auboiron, M.; Baillif, P.; Touray, Jc.; Bergaya, F., 1996, **Fixation of Zn²⁺ and Pb²⁺ by a Ca-Montmorillonite in Brines and Dilute Solutions: Preliminary Results**, Appl. Clay Sci., 11, 117-126.
- [3] Bishop, P. L., 2002, **Pollution Prevention: Fundamentals and Practice**. Beijing: Tsinghua University Press.
- [4] Gaefvert, T., 2002, **The Prevalence of Radioactivity in a Number of Non-Nuclear Industries**, Lund (Sweden) Lund Univ., Aug, 125.
- [5] Gardea-Torresdey, J. L.; Hernandez, A.; Tiemann, K.J.; Bibb, J.; Rodriguez, O., 1998, **Adsorption of Toxic Metal Ions From Solution by Inactivated Cells of Larrea Tridentata (Creosote Bush)**, Journal of Hazardous Substance Research, 1.
- [6] Gavrilesca, M., 2004, **Removal of Heavy Metals from the Environmental by Biosorption**, Eng Life Sci., 4, 219-32.
- [7] Khamis, I.; Al-Masri, M. S.; Sarheel, A.; Al-Somel, N., 2001, **Evaluation of Trace-Element Pollution in Barada River Environment by Instrumental Neutron Activation Analysis**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 251, 2, 227-231.
- [8] Krauter, P. W.; Martinelli, R.; Martins, S., 1995, **Removal of Cr (VI) From Ground Water by Saccharomyces Cerevisiae**, UCRL-JC-119566.
- [9] Lee, K. J.; Song, K. C.; Kim, H. D.; Lee, H. K.; Park, H. S., 1997, **Adsorption Characteristics of Radiotoxic Cesium and Iodine from Low-Level Liquid Wastes**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 223, 1-2, 199-205.
- [10] Nasreen, S.; Khwaja, M. A., 2003, **Studies on Quality of sub-Surface Water around Tanneries in some Areas of North West Frontier Province (NWFP) Pakistan**, Science-Technology-and-Development, 22, 1, 49-51.
- [11] Norton, L.; Baskaran, K.; McKenzie, S.T., 2004, **Biosorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Biosolids**, Advances in Environmental Research, 8, 629-635.

- [12] Smith, J.; Galan, A., 1995, **Nonionic Solution Sorption to Single and Dual Organic Cation Organobentonites from Water**, Env. Sci. and Tech., 29, 685-692.
- [13] Volesky, B., 1990, **Biosorption and Biosorbents**, In: Biosorption of Heavy Metals. Florida: CRC press, 3-5.
- [14] 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.
- [15] شيخ إسماعيل زاده، م. ن.، 2004، **استعمال البييلون الحلبى في معالجة مياه الجفت الناتجة عن معاصر الزيتون**، رسالة دكتوراه، جامعة حلب.
- [16] عبد العزيز، رز؛ أنطكلي، س.؛ الحاج صكر، أ.، 2000، **التحليل الكروماتوغرافي الغازي لبعض المركبات الدوائية باستخدام عمود من البييلون الحلبى بالتطعيم**، أسبوع العلم الأربعون، (اللاذقية).
- [17] عبد العزيز، رز؛ أنطكلي، س.؛ الحاج صكر، أ.؛ لحمق، م.، 2004، **تعديل البنتونايت الجزائري واستخدامه كحامل في الكروماتوغرافيا الغازية**، الهند للكيمياء ، 16، 89-95.
- [18] كاخيا، ح.، 2006، **تحضير مواد مازة لبعض الملوثات العضوية بغية التخلص منها في البيئة المائية**، رسالة دكتوراه، جامعة حلب.

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق: 2009/5/18.