Archive of SID

مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
جلد ۴، شماره ۳، تابستان ۱۳۸۴، ۱۷۹-۱۷۴

زدایش کروم (III) از پساب دباغی به وسیله فرآیند رسوب‌دهی

عباس اسماعیلی[۱]، علیرضا مصداقی‌نیا[۲]، محسن رضاییان[۳]

دریافت مقاله: ۱۳۸۳/۷/۱۳ اصلاح نهایی: ۱۳۸٤/۳/۷ پذیرش مقاله: ۱۳۸٤/۳/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: ازنمک‌های کروم (۳ ظرفیتی) به طور گسترده‌ای در فرآیند دباغی استفاده می‌شود. در حدود ۴۰-۳۰ درصد از مقدار کروم در ضایعات جامد و مایع (به ویژه در محلول‌های دباغی) باقی می‌ماند. به این دلیل، زدایش و بازیابی این مقدار کروم از پساب دباغی برای حفظ محیط زیست و صرفه‌جویی اقتصادی ضروری و لازم است. در این پژوهش، زدایش کروم به وسیله فرآیند رسوب دهی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، از سه عامل رسوب دهنده شامل هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید سدیم و اکسید منیزیم جهت زدایش کروم از پساب دباغی استفاده شد. تأثیر pH، زمان اختلاط، سرعت ته‌نشینی و حجم لجن، به روش ناپیوسته (batch) بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد که pH بهینه بین ۸ تا ۹ بود، و سرعت ته نشینی برای رسوبات حاصله از اکسید منیزیم نسبت به دو ماده دیگر خیلی زیادتر بود، علاوه بر آن رسوبات تشکیل شده به وسیله آن دارای فشردگی مطلوبی بوده در حالی که رسوبات حاصله از هیدروکسید سدیم ژلاتینی و دارای سرعت ته‌نشینی بسیار پایینی بودند. رسوبات تشکیل شده از هیدروکسید کلسیم از مطلوبیت چندانی برخوردار نبودند. حجم لجن تشکیل شده به وسیله اکسید منیزیم نسبت به هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم خیلی کم‌تر بود.

نتیجه‌گیری: اکسیدمنیزیم به‌عنوان یک ماده مؤثر و مناسب برای زدایش کروم از پساب‌دباغی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کروم، زدایش، رسوب‌دهی، پساب دباغی

مقدمه

محلول‌های حاوی کروم در تعداد زیادی از فرآیندهای صنعتی از قبیل آبکاری، محافظت چوب، دباغی، رنگ‌های نساجی، پیگمان‌ها و سایر صنایع به طور وسیع و گسترده‌ای استفاده می‌شوند؛ بنابراین پساب نهایی که از این صنایع به محیط زیست تخلیه می‌شود حاوی مقدار قابل توجهی از فلز کروم می‌باشد [۱۰،۱۵].

دباغی به وسیله کروم یکی از متداول‌ترین روش‌های فرآوری پوست در دنیا است [۱۳]. اما ۷۰-۶۰ درصد از کروم جذب پوست می‌شود، این نکته به این معنی است که ۴۰-۳۰ درصد کروم وارد مواد زاید جامد و مایع (به ویژه مایع) شده و از تماس با پوست خارج می‌شود؛ بنابراین، تخلیه پساب‌های حاوی کروم در صنعت فرآوری پوست، می‌تواند اثرات تخریبی جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد کند، علاوه بر آن فلز کروم دارای ارزش اقتصادی بالایی است که با حذف و جداسازی آن از پساب‌های صنعتی می‌توان آن را مورد استفاده مجدد قرار داد [۸-۴، ۷]. پساب مرحله دباغی با رنگ سبزه تیره، دارای ماهیت اسیدی بوده و pH آن غالباً در

۱- (نویسندهٔ مسئول) استادیار بهداشت محیط، گروه آموزشی پزشکی اجتماعی، دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
تلفن: ۰۳۹۱-۵۲۳۴۰۰۳، ۰۳۹۱-۵۲۲۵۲۰۹، پست الکترونیکی: esmailiabbas@yahoo.com
۲- استاد بهداشت محیط، گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران
۳- استادیار اپیدمیولوژی، گروه آموزشی پزشکی اجتماعی، دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

www.SID.ir

Archive of SID

محدوده ۴/۵-۲/۶ می‌باشد. مقدار کروم در این پساب بسته به نوع فرآیند دباغی و زمان تماس پوست با محلول‌های حاوی کروم و هم‌چنین مقدار کرومی که در فرآیند دباغی اضافه می‌شود، متفاوت است [۳].

مطالعات گوناگون غلظت کروم در پساب واحدهای دباغی را متفاوت گزارش نموده‌اند، برای نمونه، در یک مطالعه غلظت کروم در محدوده ۱۳۰۰ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در گزارشی دیگر ۲۵۰۰ تا۸۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ذکر شده است [۲،۵]. نیاز به آب در صنعت دباغی بسیار بالا است به طوری که برای فرآوری هر تن پوست خام، نیاز به ۳۰ تا ۴۰ مترمکعب آب است [۱۱]. روش‌های متعددی برای حذف و جداسازی کروم از پساب‌های صنعت دباغی و چرم‌سازی وجود دارد، اما مهم‌ترین روش برای حذف کروم از پساب‌های این صنعت استفاده از رسوب‌دهی شیمیایی می‌باشد. رسوب‌دهی شیمیایی شامل خنثی‌سازی محلول حاوی کروم با استفاده از عوامل قلیایی ارزان قیمت از قبیل آهک، مخلوط‌های آهک و سایر اکسیدهای فلزی، هیدرواکسید و کربنات‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد [۸،۱۰،۱۵]. در روش رسوب‌دهی شیمیایی عوامل متعددی نقش دارند، که مهم‌ترین آن‌ها عبارتنداز: عامل رسوب دهنده، pH، سرعت ته‌نشینی رسوبات، حجم لجن، میزان اختلاط و عوامل کمپلکس کننده [۷،۱۰،۱۴].

هدف از این پژوهش مقایسه و تعیین عواملی از قبیل سرعت ته‌نشینی رسوبات، حجم لجن و تعیین مناسب‌ترین عامل رسوب دهنده (از بین سه ماده آهک، هیدروکسید سدیم و اکسید منیزیم) و مهم‌ترین pH رسوب‌گیری برای حذف کروم از پساب فرآیند دباغی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

موادی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: پساب خام یا تصفیه نشده صنعت دباغی، محلول‌های هیدروکسید سدیم و کلسیم ۱۵٪ و محلول اکسید منیزیم ۱۰٪ تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی بودند. با توجه به این که عملیات کروم زنی به صورت ناپیوسته است، بنابراین در پایان هر دوره (۱۲ ساعت) نمونه لحظه‌ای از پساب جمع‌آوری و بلافاصله به آزمایشگاه منتقل و پارامترهای مهم از قبیل غلظت کروم، pH، کل جامدات، جامدات محلول، جامدات نامحلول، رنگ، غلظت سولفات و کلرور اندازه‌گیری شد [۱]. برای اندازه‌گیری سولفات و کلرور به ترتیب از روش وزن‌سنجی (رسوب‌دهی توسط کلرور باریم) و حجم سنجی استفاده شد [۱].

برای تعیین اثر پارامترهای مورد نظر، از روش جارتست[1] استفاده شد، به هر یک از بشرها (در هر سری آزمایش شش بشر استفاده شده است) ۵۰۰ میلی‌لیتر از پساب را اضافه نموده و سپس با اضافه کردن عامل رسوب دهنده، pH را با استفاده از اسید نیتریک در محدوده ۶-۱۲ تنظیم و آن‌ها را به دستگاه جار منتقل و در ابتدا به مدت یک دقیقه و با دور ۹۰ در دقیقه اختلاط سریع صورت پذیرفت، سپس دستگاه را روی ۳۰ دور در دقیقه تنظیم و به مدت ۲۰ دقیقه عملیات اختلاط کند به عمل آمد. در پایان ۲۰ دقیقه، بشرها را از دستگاه خارج و بعد از ۴ ساعت عملیات ته‌نشینی، از مایع شفاف رویی نمونه‌برداری و پس از فیلتر کردن آن، غلظت کروم در پساب تصفیه شده اندازه‌گیری شد.

اثر هر پارامتر با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها برای هر یک از عوامل رسوب دهنده آهک، هیدروکسید سدیم و اکسید منیزیم مورد سنجش قرار گرفت. بر همین اساس با تنظیم pH در محدوده بهینه، سرعت ته‌نشینی رسوبات، حجم لجن و ظاهر رسوبات تشکیل شده به وسیله هر یک از سه ماده رسوب دهنده مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی تمامی آزمایشات سه بار تکرار و برای رسم تمامی نمودارها از میانگین‌ها استفاده شده است. برای تعیین سرعت ته‌نشینی و حجم لجن در پایان ۲۰ دقیقه محتویات بشرها را به استوانه‌های مدرج یکسان منتقل و ارتفاع مایع شفاف یا لجن درفاصله زمانی معین و به مدت ۵ ساعت اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری کروم در پساب اولیه و تصفیه شده از روش جذب اتمی[2] با دستگاه مدل Varian975 استفاده شد [۱].

1- Jar test
2- Atomic Absorbtion Spectroscopy

www.SID.ir

Archive of SID

نتایج

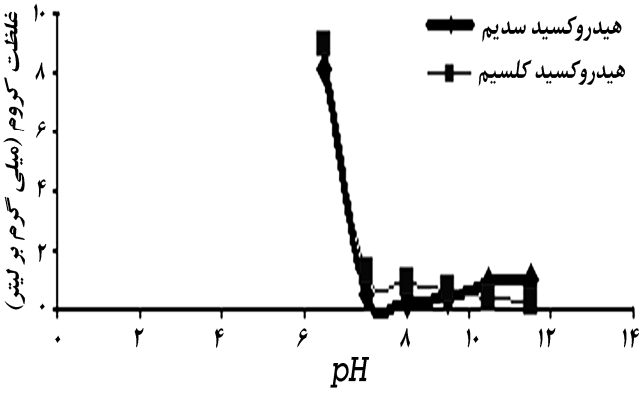
جدول ۱ مشخصات شیمیایی پساب واحد کروم‌زنی را نشان می‌دهد، با توجه به جدول فوق میانگین غلظت کروم ۳۹۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد، که با توجه به محدودیت استانداردهای زیست محیطی بسیار بالا است [۱].

جدول ۱: آنالیز شیمیایی و تعیین مشخصات پساب خام واحد کروم زنی

پارامتر	میانگین	دامنه تغییرات	پارامتر	میانگین	دامنه تغییرات
رنگ	سبز تیره	-	COD (mg/l)	۲۲۷۵	۲۹۰۰-۱۸۵۰
pH	۳/۵	۳/۷-۳/۲	T.S. (mg/l)	۸۸۶۵۰	۹۵۴۴۰-۷۶۵۳۰
کروم کل (mg/l)	۳۹۵۰	۵۳۰۰-۳۲۵۰	T.D.S. (mg/l)	۸۶۵۰۰	۹۴۲۱۰-۷۳۰۵۰
سولفات (mg/l)	۳۵۲۵	۴۱۵۰-۲۱۱۵	T.S.S. (mg/l)	۲۱۵۰	-
کلرور (mg/l)	۲۲۰۷۰	۲۶۷۰۰-۱۸۶۰۰		-	-

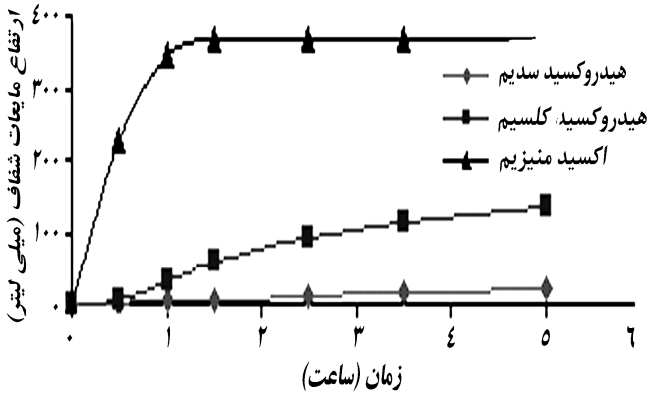
COD: Chemical oxygen demand, TS: Total solids, TDS: Total dissolved solids, TSS: Total suspended solids

نمودار ۱، pH بهینه را برای حذف کروم به وسیله هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم نشان می‌دهد. با توجه به شکل فوق هرگاه از هیدروکسید سدیم استفاده شود حداقل حلالیت کروم در pH برابر با ۸/۵ است، اما برای هیدروکسید کلسیم با افزایش pH، غلظت کروم در پساب تصفیه شده کمتر خواهد شد.



نمودار ۱: غلظت کروم باقی مانده در محلول رویی بر حسب pH برای هیدروکسید سدیم و هیدرواکسید کلسیم (شرایط: زمان ته نشینی ٤ ساعت)

نمودار ۲، سرعت ته نشینی رسوبات تشکیل شده به وسیله سه ماده رسوب دهنده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود سرعت ته نشینی برای رسوبات حاصله از اکسید منیزیم نسبت به دو ماده دیگر خیلی زیادتر است. علاوه بر آن رسوبات تشکیل شده به وسیله آن دارای فشردگی مطلوبی هستند، در حالی که رسوبات حاصله از هیدرواکسید سدیم ژلاتینی و دارای سرعت ته نشینی بسیار پایینی می‌باشند. رسوبات تشکیل شده از هیدرواکسید کلسیم از مطلوبیت چندانی برخوردار نبودند.



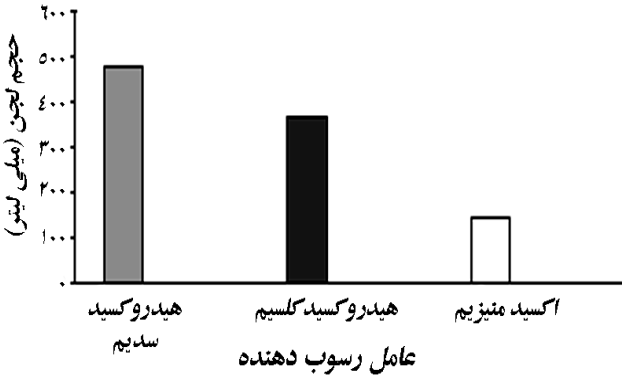
نمودار ۲: سرعت ته نشینی رسوبات تشکیل شده برای هیدروکسید سدیم، هیدروکسید کلسیم و اکسید منیزیم.

نمودار ۳، حجم رسوبات تشکیل شده به وسیله سه ماده رسوب دهنده اکسید منیزیم، هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، حجم رسوبات تشکیل شده به وسیله اکسید منیزیم خیلی کم است و نسبت حجمی رسوبات برای این سه ماده رسوب دهنده عبارتست از:

$$V_{MgO}:V_{Ca(OH)2}:V_{NaOH}=1:2.5:3.3 \quad (1)$$

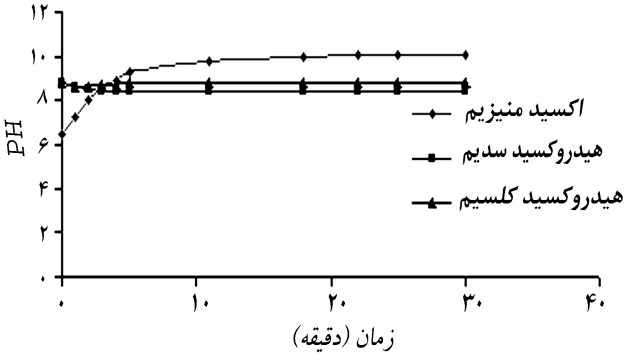
www.SID.ir

Archive of SID



نمودار ۳: حجم لجن تولید شده برای هیدروکسید سدیم، هیدروکسید کلسیم و اکسید منیزیم (پس از ۵ ساعت ته‌نشینی)

نمودار ۴، بهینه‌سازی زمان اختلاط سریع برای سه ماده رسوب دهنده را نشان می‌دهد، و در واقع این شکل تا لحظه‌ای که pH بعد از اضافه کردن ماده رسوب دهنده به صورت ثابت باقی می‌ماند رسم شده است.



نمودار ٤: تغییرات pH بر حسب زمان اختلاط برای هیدروکسید سدیم، هیدروکسید کلسیم و اکسید منیزیم(شرایط: سرعت اختلاط ۹۰ دور در دقیقه)

بحث

همان طوری که نتایج این پژوهش نشان داد واحد کروم زنی یکی از مهم‌ترین مراحل آلوده کننده در صنایع چرم و پوست می‌باشد، به طوری که رنگ، مقدار کروم، COD و مواد جامد محلول و نامحلول در پساب خروجی بسیار بالا است. یافته‌های این مطالعه نشان داد که نتایج با مطالعات دیگر قابل مقایسه است به طوری که در این مطالعات غلظت کروم از ۲۵۰۰ تا ۸۰۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است[۲،۵،۱۲].

با توجه به شکل ۱، با افزایش pH، مقدار کروم در مایع رویی (پساب تصفیه شده) کاهش می‌یابد. در این آزمایش مشخص شد که pH بهینه برای هیدروکسید سدیم در دامنه ۸ تا ۹ است. اما زمانی که از هیدروکسید کلسیم استفاده می‌شود با افزایش pH مقدار کروم در مایع رویی کاهش نشان داد. اختلاف و تفاوت این مشاهده به حلالیت صد در صد هیدروکسید سدیم و کم بودن حلالیت هیدروکسید کلسیم بر می‌گردد، زیرا پس از اضافه کردن هیدروکسید سدیم به پساب و رسیدن pH به ۸ تا ۹ هیدروکسیدهای کروم تشکیل شده پایدارترین حالت را دارند. اما با افزایش بیشتر هیدروکسید سدیم به پساب و در نتیجه افزایش pH پدیده‌ای به نام والخته[1] شدن رخ می‌دهد که در واقع کروم به صورت کلوییدها در می‌آید. اما زمانی که از هیدروکسید کلسیم استفاده می‌شود به علت حلالیت کم آن و با افزایش به پساب و بالا رفتن pH یون‌های کروم که در اثر پدیده فوق وارد مایع رویی شده‌اند مجددا توسط پدیده‌ای به نام جذب سطحی از پساب جدا می‌شوند. در نتیجه با افزایش pH، مقدار کروم در مایع رویی هم کاهش می‌یابد. در پژوهشی pH بهینه برای اکسید منیزیم بین ۷ تا ۸ گزارش شده است [۹].

با توجه به نمودار ۲، سرعت ته نشینی رسوبات مربوط به اکسید منیزیم نسبت به دو ماده دیگر خیلی زیادتر است، هم‌چنین رسوبات فوق درشت و از فشردگی بالایی برخوردار هستند. اما رسوبات مربوط به دو ماده دیگر ژلاتینی و حجیم بوده و از فشردگی مطلوبی برخوردار نبودندکه در تأسیسات تصفیه خانه‌های فاضلاب آبگیری از آن‌ها بسیار مشکل است؛ بنابراین استفاده از اکسید منیزیم در حذف کروم از پساب‌های دباغی بسیار مناسب است. در تحقیقاتی که توسط Panswad و همکارانش و Hemming و همکارانش بر روی بازیابی کروم به وسیله رسوب‌دهی توسط اکسید منیزیم انجام شد، گزارش شده است که رسوبات تشکیل شده درشت و دارای فشردگی بالا و هم‌چنین از سرعت ته نشینی بالایی برخوردار بودند [۶،۹]. با توجه به نمودار ۳ و رابطه (۱) حجم رسوبات هیدروکسید کروم تشکیل شده توسط اکسید منیزیم نسبت به دو ماده دیگر بسیار کمتر است، لذا این عامل هم می‌تواند مناسب بودن اکسید منیزیم را برای رسوب‌دهی کروم موجود در پساب‌های دباغی تأیید کند، زیرا هر مقدار حجم رسوبات هیدروکسید کروم کمتر باشد، باعث کاهش

1- Petizing

www.SID.ir

Archive of SID

حجم تأسیسات تصفیه‌خانه می‌گردد؛ هم‌چنین بازیابی کروم از این قبیل رسوبات راحت‌تر است. در پژوهش پانسواد و همکارانش به کم بودن حجم لجن یا رسوبات تشکیل شده و آبگیری آسان از آن‌ها نیز اشاره شده است [۹].

زمان و میزان اختلاط سریع (۹۰ دور در دقیقه) برای سه ماده رسوب دهنده متفاوت است به طوری که این زمان برای هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید سدیم در حدود یک دقیقه است، اما زمان مورنیاز برای واکنش کامل اکسید منیزیم طولانی‌تر است (نمودار۴). آزمایش‌ها نشان می‌دهند که در حدود ۱۵ دقیقه بایستی اختلاط سریع بین پساب و اکسید منیزیم اضافه شده صورت گیرد تا واکنش کامل گردد. لازم به توضیح است که نتایج این بخش از پژوهش تاکنون در هیچ‌یک از مطالعات خارجی و داخلی گزارش نشده استو برای اولین بار انجام شده است.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه اکسید منیزیم در مقایسه با دو عامل دیگر، یک ماده مناسب برای حذف و بازیابی کروم از پساب‌های صنعت دباغی و چرم‌سازی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌بینند که از زحمات جناب آقایان قشونی و مهندس میناسیان قدردانی نمایند.

References

[1] Amirican Public Health Association. Standard methods for the examinition of water and wastewater, 18th ed. APHA, Washington, DC, 1992.

[2] Ashraf Chaudry M, Ahmad S, Malik MT: Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Management,* 1998; 17(4): 211-18.

[3] Bishop P: Physicochemical pretreatment of wastes from a secondary tannery. Proceeding of the 33rd Annual Purdue Industrial Waste Conference; West Lafayette 1978.

[4] Fabiani C, Ruscio F, Spadoni M, Pizzichini M: Chromium(III) salts recovery process from tannery wastewaters. *Desalination*, 1997;108(1-3): 183-91.

[5] Hafez AI, El-Manharawy MS, Khedr MA: RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, part 2. *Desalination*, 2002; 144(1-3): 237-42.

[6] Hemming DC, Hahn RE, Robinson JR, John W: Recovery of chromium values from waste streams by the use of alkaline magnesium compounds. *United States Patent, 4108596*, 1978; 114-22.

[7] Kocaoba S, Akcin GK: Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2. *Talenta,* 2002; 57(1): 23-30.

[8] Ludvik J: Chrome balance in leather processing. United Nation Industrial Development Organizatio: 2000

[9] Panswad T, Chavalparit O, Sucharittham Y, Charoenwisedsin S: A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater. *Water Science and Technology*, 1995;31(9):73-81.

[10] Patterson JW: Industrial wastewater treatment technology, 2nd ed Butter worths, Boston; 1985.

[11] Ro M, Gantar A: Possibilities of reduction of recipient loading of tannery wastewater in

www.SID.ir

Archive of SID

[14] Tsugita RA, Ellis RH: Pretreatment of industrial wastes, manual of practice No. ED-3, Water Pollution Control Federation, 1981; pp: 89-108.

[15] Zayed AM, Terry N: Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil.,* 2003; 249: 139-56.

Slovenia. *Water Science and Technology,* 1998; 37(8): 145-52.

[12] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ: Sedimentation of tannery wastewater. *Water Research*, 2000; 34: 2171-6.

[13] Sreeram KJ, Ramasami T: Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources Conservation and Recycling,* 2003; 38(3): 185-212.

www.SID.ir