دراسة اسباب تلوث المياه الصناعيه المطروحة بالكبريتات والنترات ومعالجتها كيميائيا وبيولوجيا . 1- المستوى المختبري

علي شهاب احمد

الخلاصة

حددت اسباب تواجد تراكيز عالية من الكبريتات والنترات في المياه الصناعية الحامضية المطروحة من شركات انتاج الحوامض المعدنية والعائدة الى الصفات والتوابع الكيميائية . استخدمت معالجة كيميائية (معادلة) محورية باستخدام بادئ ثابت (Flocculants) في محاليل خاصة حيث انخفضت تراكيز المواد الذائبة TDS ، TH ، NO_3 ، SO_4 الى تراكيز اقل مقارنة بالمعالجات التقليدية. استخدمت معالجات بيولوجية مختبرية على مستوى الدورق والاسطوانة (الفلتر) لاختبار كفاءة اجناس الاحياء المجهرية المعزولة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي لاحد هذه الشركات . استخدمت تقنية تقييد الخلايا باستخدام مادة حاملة (Support) محلية منتشرة (الليف النخيلي) وتنظام "وجبة واحدة". انخفضت تراكيز الكبريتات الى 509.3(ملغم/لتر) والنترات الى 0.2(ملغم/لتر) والكالسيوم الى 360(ملغم/لتر) والعسرة الكلية الى 800(ملغم/لتر) وذلك بمرور 48 ساعة من الحضن باستخدام مياه صناعية معالجة بالطريقة المحورة والمدعمة بـ 5% من مياه الصرف الصحي .

المقدمة

تعتبر مشكلة تلوث المياه الصناعية المطروحة المعالجة كيميائيا بالكبريتات والنترات وارتفاع العسرة الكلية والكالسيوم من المشاكل المهمة التي تواجه صناعات إنتاج الحوامض المعدنية (HNO_3,H_2SO_4) وخاصة في ظروف تطور مواصفات بيئية أكثر تشدداً في الحدود المسموحة للكبريتات والنترات في المياه الصناعية المصرفة الى الأنهار. ويرجع السبب في ذلك الى اكتشاف "تأثيرات كبيرة لهذه الملوثات على الإنسان والبيئة المحيطة به وتأثيرها على توازن النظام البيولوجي والبيئي حيث انخفض تركيز الكبريتات المسموحة من 600 ملغم/لتر إلى 400 ملغم/لتر والنترات من50 ملغم/لتر إلى 30 ملغم/لتر استنادا الى المواصفات الموضوعة من منظمة الصحة العالمية(WHO) ولجنة حماية البيئة الأمريكية (AEPL) لعام 2000 .

ان المعالجة المتبعة تقليديا مع هذه الملوثات الحامضية هي المعادلة بهيدروكسيد الكالسيوم وذلك لرخص ثمنه وتوفره وخفضه الكبير لتراكيز الكبريتات العالي ولكن الى مستوى ثابت لاذابة مع بقاء النترات وارتفاع تراكيز TDS ، TH ، Ca بشكل كبير، ومن المعروف إن ثابت ذابة الكبريتات بشكل ملح الكالسيوم هو 2.3 x 10^{-4} مول / لتر بينما النترات فهي ذائبة بشكل ملح الكالسيوم وكذلك الحال بالنسبة لأملاح الصوديوم[1].

اتجهت دول العالم المتقدمة الى استخدام المعالجات البيولوجية كأفضل تقنية للتخلص من التراكيز العالية من الكبريتات والنترات فضلا عن التخلص من ملوثات أخرى عضوية أو معدنية أو هيدروكربونية . استخدمت هذه التقنيات المتخصصة في تصاميم وأنظمة تسمح بالانتخابية للأحياء المجهرية المطلوب تواجدها لإنجاز إزالة الملوثات[2,3]. استخدمت تقنيات كثيرة لتقييد الخلايا الميكروبية . فقد استخدم لبكتريا الدنترة المرشح الحيوي (biofilter) لإنجاز دنترة النترات [4] , كما استخدمت حبيبات الليف الزجاجي الصلبة لتقييد بكتريا اختزال الكبريتات في عمود مختبري لاهوائي [5] . تم استخدام منظومة لاهوائية مختبرية تم تقييد بكتريا لختزال الكبريتات عليها لإزالة التلوث العالي بالكبريتات من مخلفات مياه مطروحة ولم يتم الإشارة الى "تقنية المستخدمة [6]. ان الهدف من اجراء هذه الدراسة هي محاولة التوصل الى تقنية للمعالجة البيولوجية للكبريتات والنترات عند وجودها معا في المصرفات الصناعية باستخدام مواد حاملة طبيعية.

المواد وطرائق العمل

1. مصدر المياه : استخدمت المياه الحامضية المطروحة من احد شركات انتاج الاحماض المعدنية (H_2SO_4 ,HNO_3) حيث كان يجري موقعيا تعيين الرقم الهيدروجيني لها وكانها مباشرة قبل المختبر لانجاز التجارب والاختبارات عليها . تم جلب مياه صرف صحي معالجة بيولوجياً و حمأة هوائي و لاهوائي من محطة معالجة مياه الصرف الصحي في الكرخ .

2. الاوساط الزرعية الانتخابية :

استخدمت الاوساط الانتخابية التالية لتوفير عزل وتنمية بكتريا اختزال الكبريتات والنترات .

- وسط للمرق الغذائي المدعم بالنترات بتركيز 1000 ملغم /لتر .
- وسط الاكار الغذائي المدعم بالنترات بتركيز 1000 ملغم /لتر لغرض عزل بكتريا الدنترة .
- وسط مرق الثايوكلايكونيت (Thioglycolate broth) المدعم بالكبريتات بتركيز 2000 ملغم /لتر . استخدم الوسط لعزل بكتريا اختزال الكبريتات . استخدمت طريقة الصب في انابيب مختبرية (احمد، 2000).

- وسط مرق Thioglycollate المدعم بالنترات والكبريتات 1000و 2000ملغم/لتر على التوالي وهو وسط انتخابي محضر من قبلنا للسماح بسيادة الاحياء المجهرية ذات القابلية المعيوشية بوجود التراكيز العالية من النترات والكبريتات .

3. وسط المياه الصناعية الحامضية المعالجة كيميائيا والمدعمة ب 5% من معلروج الصرف الصحي .

4. تم توفير ظروف لاهوائية باستخدام النتروجين المرشح وعدة لاهوائية (Anaerobic Kit) مع استخدام الاكار الذائب (Molten agar) لنفس الغرض في بقية الاوساط .

5. مواد تقييد البكتريا : استخدم الليف الطبيعي في تقييد البكتريا بعد أجراء الغسل الأولي في محلول ملحي للكلوريد الصوديوم (25%) والغسل لعدة مرات بماء مقطر .

6. تقييد البكتريا : تم تقييد بكتريا الدنترة باستخدام عالق البكتريا النشط المحضر بمحلول منظم الفوسفات برقم هيدروجيني (7.0) أما بكتريا اختزال الكبريتات فقد استخدمت ظروف لاهوائية في تحضير وتقييد عالق البكتريا (احمد، 2000) . تم تعيين الوزن الجاف والرطب لمادة التقييد مع إزالة الحمل الحراري .

7. المعالجات الكيميائية للمياه الصناعية الحامضية المطروحة : شملت المعالجات الكيميائية ما يأتي :

- معالجة اولية بقيمة (المعادلة بالنورة) $Ca(OH)_2$ 13.0 غم /لتر وإضافة الكتروليت المتعدد بتركيز 5.0 ملغم/لتر .

معالجة بالنورة بتركيز 13.0 غم/لتر والمعالجة البديلة ابن رشد – 3 . استخدمت حجوم محلومة وطريقة فحص الجار (Jar Test) في اختيار وقت المعادلة والتلبد.

8. تصميم العمود اللاهوائي

استخدمت اسطوانة سعة 1 لتر معقمة تم تعبئتها بالليف الطبيعي المغسول المجفف بوزن 100.0 غم [illegible] بالبلاستيكية PVC مثقبة داخل الاسطوانة [illegible] بالنتروجين غير مرشح بسعة 0.45 مايكرومتر . اضيف الوسط المعدني المحضر والمرشح غير اوراق ترشيح رقم 1 (Whattman No.1) بنسبة 50% من حجم العمود وتم تهوية بغاز النتروجين . اضيف عالق بكتريا اختزال النترات النشطة في بادئ الامر وبحجم 1 لتر وعبر انبوب بعد اني فارغ العمود ومن ثم اضيف عالق بكتريا اختزال النترات عبر انبوب اخر بعد اني منتصف العمود و سحبت المياه الطافحة عبر السيفون . تم ترك العمود لمدة ساعتين لغرض تقييد البكتريا.

9. تعيين المحددات

تم تعيين المحددات الكالسيوم Ca والنترات NO_3 والكبريتات SO_4 والعسرة الكلية TH والمواد العالقة الكلية TSS والاملاح الذائبة الكلية TDS والرقم الهيدروجيني pH [6] . حضرت طريقة تعيين الملوثات من قبلنا وذلك باستخدام الطرد المركزي بسرعة 5000دورة/دقيقة ولمدة 15 دقيقة وذلك لتجنب الترشيح عبر اوراق ترشيح نوع Whattman No.42 لمدة 24 ساعة استنادا الى الطريقة القياسية المتبعة لإمكانية حدوث اي تشبع واستمرار الايض الحيوي وتأثيره على تراكيز الملوثات [6] .

النتائج والمناقشة

1- عزل أجناس الميكروبات المختزلة للنترات والكبريتات:

تم العزل إلى مستوى الجنس (Genus) إستنادا إلى الفحوصات المجهرية وقابلية تكوين مستعمرات في الأوساط الانتخابية المعقمة . تم الحصول على مستعمرات سوداء اللون على وسط Thioglycollate السائل المدعم بالكبريتات والنترات معا وهذا يعني مقدرة هذه الأجناس على النمو بوجود هذه الملوثات وهي خاصية قد تعزى إلى حالة التطبع لهذه الأجناس المعزولة من نماذج مصادرها بمحطة معالجة الصرف الصحي في الشركة المطروحة للملوثات الحضرية . تم تنمية هذه المستعمرات بالإضافة إلى مستعمرات اختزال النترات في الأوساط السائلة لغرض استخدامها في المعالجات .

2- تقييد البكتريا :

يوضح الجدول رقم (1) مواصفات مادة التقييد الليف الطبيعي. تميزت مادة الليف الطبيعي بمواصفات جيدة لغرض استخدامها كمادة حاملة (Support medium) حيث ان كثافتها اعلى من كثافة الماء بنسبة 10% وذات حمل مائي ضعيف وزنيا وحمل حيوي جاف يصل الى 10% من وزنها مع قابلية جيدة في احتباس تراكيز جيدة من الملوثات فضلا عن كونها متعادلة ورخيصة الثمن.

الجدول (1): مواصفات مادة التقييد الليف الطبيعي

ت	مادة التقييد	قيمة التقييم
2	الكثافة الظاهرية	1.2
3	الحمل المائي (وزن الماء المحتجز)	12
4	الحمل الحيوي الجاف بعد تقييم مادة التقييم	10
5	[illegible]	[illegible]
6	الرقم الهيدروجيني (pH) للتربة	7.2

الفحوصات الهيدروليكية:

يوضح الجدول رقم (2) الفحوصات الهيدروليكية التي أنجزت على العمود حيث استخدم عمود اسطواني بحجم 275 مل وارتفاع 50 سم لاختبار كفاءة مادة التقييد الليف الطبيعي في

احتباس الوسط الزرعي والمنوقات والاحياء المجهرية (Biomass) . تشير النتائج إلى المسامية الجيدة لمادة الليف الطبيعي في جريان الماء ووقت الاحتباس المناسب مع الحصول الجيد المذكور سابقا (جدول – 1).

الجدول (2): الفحوصات الهيدروليكية لمادة التغليف الليف الصناعي .

ت	الفحص	القيمة
	وزن الليف الجاف (غم)	
1	الحجم الخاص (سم/غم)	30.1
2		2.2
3	وقت احتباس الوسط (ثانية)	7.5
4	سرعة تجريز الماء (سم/ساعة)	8
5		4.2
6	سرعة جريان الوسط (سم/ثانية)	0.5
	سرعة مسرود الوسط (سم/ثانية)	

4 - المعالجات الكيميائية :

يوضح الجدول رقم (3) نتائج المعالجات الكيميائية للمياه الصناعية الحامضية وبالطريقة المحورة من قبلنا بالمقارنة مع الطرق التقليدية المتبعة . تعتبر المعالجة المحورة افضل المعالجة بالالكتروليت في كفائتها على ترسيب الخثرة في 5 دقائق بالمقارنة مع 40 دقيقة افضل من خفض تراكيز النترات والكالسيوم و TDS (احمد ، 2005) .

لوحظ من نتائج فحوصات المياه الصناعية الحامضية غير المعالجة والمعالجة كهربائيا بالمعادلة بهيدروكسيد الكالسيوم (الجدول –3) وجود الكبريتات والنترات بتراكيز عالية بعد المعادلة ويرجع ذلك إلى ثوابت التفاعلات الكيميائية وتكتسب ثابت الذائبة Solubility constant (Ksp) . إن ثابت الاذابة للكبريتات بهيئة $CaSO_4$ يتراوح بين 2000 2500 ملغم/لتر حسب ماء أعموه وان النترات بشكل $Ca(NO_3)_2$ ذائبة (Sverdia 1982) . وعليه لا يمكن خفض تراكيز هذه الملوثات إلى مستويات قل باستخدام $Ca(OH)_2$ لذا كان للمعالجة الكيميائية المحورة دورها الواضح في خفض تراكيز TDS , NO_3, SO_4 وجزء من SO_2 (احمد ، 2005) .

الجدول (3): مقارنة طرق المعالجات الكيميائية للمياه الصناعية الحامضية في خفض تراكيز الملوثات .

طريقة	PH	TDS (ملغم /لتر)	TH (ملغم/لتر)	NO_3 (ملغم/لتر)	SO_4 (ملغم/لتر)	Cl (ملغم/ لتر)	وقت التوكيد (دقيقة)
مواد حامضية قبل المعالجة	3.06	14580	240.0	1170	10611.70		
اولا: معالجة تقليدية							
معادلة بـ $Ca(OH)_2$ الى رقم هيدروجيني 8.0 / تليد بـ polyelectrolyte مسحوق (5 ملغم / لتر)	8.5	15290	5100	1163	1204.7	3807.1	40
ثنيا: الطريقة المحورة	1.10		250.0	71407	9152.8		
مياه حامضية قبل المعالجة							
معادلة $Ca(OH)_2$ / مادة تليد (فين رشدي) (pH = 8.0)	7.78	8373	2050	18503	1389.0	74.4	5

الجدول (4): كفاءة ازالة الملوثات من الاوساط المختبرية بواسطةمجموعةالاجناس المنتخبة*

ت	الوسط	الوقت (ساعة)	ازالة الملوثات (ملغم /لتر)	
			SO_4	NO_3
1	وسط Thioglycollate Broth + 2000 mg SO_4/ L	24	1690.49	–
		48	798.31	
2	وسط Thioglycollate Broth + 2000 mg SO_4 /L +1000 mg NO_3/L	24	1560.2	670.5
		48	850.2	256.2
3	وسط المرق المغذي Nutrient broth + 1000 mg NO_3/L	24		412.8
		48		51.6
4	الوسط الصناعي + صوف صخري 0.5% 1511.1mgSO4/ 635.1 mg NO_3 /L + L	24	982.3	210.1
		48	597.0	62.8

* مصدر اللقاح مزرعة thioglycollate medium الحاوية البكتريات وانتقرات 2000و 1000 ملغم / ساعة على التوالي .

الجدول (5): المعالجة البيولوجية للمياه الصناعية الحامضية المعالجة كيميائيا على مستوى العمود المختبري بتقنية الوجبة الواحدة

المؤشرات	وقت قيد	المحددات بعد تحضين للفترة	
		24 ساعة	48 ساعة
حجم العمود (cylinder)	1 لتر		
وزن النبف الجاف (غم)	100.6		
وزن الحمل الحيوي الرطب (غم/ غم) نبف	2.3	2.38	2.45
وزن الحمل الحيوي الجاف(غم /غم) نبف	0.050	0.095	0.12
حجم الوسط الصناعي (مل)	650		
فلوريتلت (ملغم/لتر)	1330.0	850.08	509.2
النترات (ملغم /لتر)	358.3	33.9	10.2
الكلوريدات (ملغم/لتر)	417.3	368.1	311.8
الكالسيوم(ملغم/لتر)	1345.0	456.8	260.6
الاملاح الذائبةالكلية			
TDS (ملغم /لتر)	8332	4950.1	3600.0
PH	7.32		7.37
TH (ملغم /لتر)	1650	1250.0	1236.9
TSS (ملغم /لتر)	95	85.1	82.3

*القراءات في الرواسب

5- المعالجة البيولوجية المختبرية :

يوضح الجدول رقم (4) نتائج المعالجات البيولوجية على مستوى الدورق المختبري باستخدام عدة اوساط مختبرية وباستخدام لقاح عالق مغسول لمزرعة مستعمرات البكتريا المنتخبة من الوسط الصلب (Thioglycolate Agar) المدعم بالكبريتات والنترات المحضونة في ظروف لاهوائية ومزرعة مستعمرات بكتريا الدنترة المغسولة في الوسط الاكثر المغذي المدعم بالنترات .

تحد في الجدول كفاءة البكتريا المعزولة من وسط Thioglycollate Agar على استهلاك الكبريتات بشكل مفضل او خليط مع النترات اي قابليتها على استخدام اكثر من مصدر مستقبل للالكترونات لاغراض التنفس وكذلك النمو وهذه النتيجة مطابقة لما وجده العديد من الباحثين [7] (احمد 2000).

6- المعالجات على مستوى العمود اللاهوائي المختبري :

يوضح الجدول رقم (5) كفاءة إزالة الملوثات من المياه الصناعية الحامضية المطروحة والمعالجة كيميائيا والطرية المحورة (جدول – 3) والمدعمة بـ 5% من مياه الصرف الصحي . يوضح جدول رقم (5) إمكانية نمو الأحياء المجهرية في المياه الصناعية وبيئة تراكيز عالية من الملوثات وإمكانية استخدام هذه الملوثات لأغراض النمو والتنفس وانخفاضها خلال فترة الحضن (48 ساعة) إلى الحدود المسموحة مع وزيادة في تراكيز TSS , TDS إلى مئتين اعلى من الحدود المسموحة وذلك تكون المزرعة من نوع الوجبة الواحدة انجزت في اسطوانة زجاجية . إن أهم ما نشير إليه هذه النتائج هي خفض تراكيز TH, Ca , NO_3 , SO_4 إلى الحدود المسموحة للتصريف

المصادر

1. Svehla , G. (1982) . Vogel's Textboo; of macro and semimicro quantitative inorganic analysis . Fifth Edn. Longan ,London and New Yours .
2. Furukawa, K., Ike , A .. Ryu , S. & Fujita , M. (1993) . Nitrification of NH_4-N polluted sea water by immobilized marine nitrifying sudge . J . Ferm . Bioengi . 76(6) : 515.
3. Briglia ,M & Verstraete , W. (1995) Ocurrence of sulphate - reducing Bacteria in a natural and artificial ecological niches . Universiteit . gent (Belgium) . 60 (4b) : 2653
4. Thorn , M .. Mastton , A & Sorenson , F. (1996) . Biofilm development in a nitrifying trickling filter . Wat Sci . Technol . 34 (1) :83
5. Grimm , D.. Cork , D . & Uphaus , R. (1984) . Optimization of *Desulfobacter* for sulfate reduction . Develp Ineust . Microbiol . 26:709.
6. APHA . (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16th edn., American public Health Association , AWWA, WPCF , NF , Washington .
7. Robertson , L.A. & Kuenen , J.C . (1983) *Thiosphaera pantotropha* genov . sp. Nov., afacultative anaerobic, facultativly autotrophic sulphur bacterium . J. Gen .Microbiol . 129 : 2847.

Abstract

The reasons of the high concentrations of sulfate and nitrate present in acid industrial wastewater disposed from mineral acids production factories were determined according to constants and chemical prosperities . Modified chemical treatment (neutralization) has been done with flocculants substitutes . So the concentrations of TDS , NO_3 , TH and SO_4 were reduced comparing with conventional treatments . Many genus of microorganisms that isolated from municipal treatment system from one factory were tested for their effeciency by using the biological treatment on lab. Scale (1 liter capacity). Cells Immobilization technique on selected local support medium (natural fiber) and batch system were used successfully . The concentrations of sulfate were reduced to 509.3 mg l^{-1}, nitrate to 0.2 mg. l^{-1} , Calcium to 360 mg. l^{-1} and Total Hardness to 800mg.l^{-1} after 48 hr of incubation period using industrial wastewater treated with modified treatment and supplemented with 5 % municipal wastewater.