

جداسازی فلزات سنگین از پساب: توسعه فرایند از

مقیاس آزمایشگاهی به واحد نیمه صنعتی

ترجمه: بهروز اکبری*

زهرا اکبری**

۱- مقدمه

با توجه به وجود فشارهای روزافزون زیست محیطی و تجاری بر صنایع شیمیایی، توسعه راه‌حل‌های قابل قبول زیست محیطی، مؤثر و اقتصادی که در کوتاه‌ترین زمان ممکن قابل اجرا باشند از اهمیت خاصی برخوردار است. بنابراین بسط و تعمیم صحیح و مؤثر فرایندهای زیست محیطی جدید از سطح مفاهیم آزمایشگاهی تا مقیاس کامل صنعتی ضروری به نظر می‌رسد.

این مقاله ابتدا منابع فلزات سنگین، به خصوص مس و کروم را در فاضلابی که از ساخت رنگ‌مایه‌های نساجی حاصل می‌شوند، شرح می‌دهد. این مقاله همچنین دلایل این که چرا فرایندهای حذف جدیدتر، مؤثرتر، ارزان‌تر و با سرمایه‌گذاری کمتر بایستی به منظور حفظ ادامه فعالیت این گونه صنایع گسترش یابند را در بر می‌گیرد، در ادامه شرحی از توسعه فرایندها برای حذف مس و کروم از آن دسته از فاضلاب‌های صنعتی که از کارخانجات تولید رنگ‌مایه‌های نساجی در سیپا کلاتون^۱ انگلستان نشأت می‌گیرند، آورده شده است. توصیفی از نحوه توسعه این فرایندها نیز با استفاده از مطالعات پایلوتی ارائه شده است.

۱-۱ منابع مس و کروم در ساخت رنگ‌مایه

از سال ۱۸۸۷، کروم در رنگرزی پارچه مورد استفاده قرار

گرفته است. در ابتدا، پس از این که رنگ‌مایه به الیاف زده می‌شد، به منظور بهبود ثبات رنگ در برابر نور و رطوبت از نمک‌های کروم استفاده می‌گردید. این فرایند دو مرحله‌ای از نظر رنگرزیها فرایند پیچیده‌ای تلقی می‌شد و از این رو نیاز به یک فرایند یک مرحله‌ای مورد تأکید قرار گرفت. اولین رنگ پیش کروم‌دار شده - که در آن کروم موجود در رنگ‌مایه به صورت ترکیب شده وجود داشت در سال ۱۸۹۳ به مرحله تولید رسید. از آن زمان به بعد، رنگ‌های کمپلکس کروم بسیاری تولید شده‌اند. مس نیز تاریخچه‌ای شبیه به کروم دارد، که در مورد آن اولین رنگ‌های پیش فلزدار شده در سال ۱۹۱۵ تولید شدند. رنگ‌های فتالوسیانین^۲ در دهه ۱۹۳۰ پس از اولین سنتز فتالوسیانین مس در سال ۱۹۲۷ به روش تجاری تولید گردیدند. مس همچنین به میزان کمتری برای کاتالیز نمودن واکنش‌های مختلف به کار برده می‌شود.

فاضلاب حاصل از تولید رنگ‌مایه، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، حاوی شکل‌های مختلفی از فلزات سنگین می‌باشد:

الف - یون فلزی، حاصل از کاتالیزور و واکنش‌گر اضافی

ب - رنگ‌مایه حاوی فلز در محلول

ج - فلزی که با لیگاندها کمپلکس تشکیل داده است

* - کارشناس ارشد شیمی - گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت اصفهان

** - عضو هیأت علمی گروه زبان - دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

1- Ciba Clayton

2- Copper Phthalocyanine Dyes

۱-۲ توقعات و چشم‌اندازهای زیست محیطی و اقتصادی

طی سال‌های اخیر در انگلستان قوانین مورد نیاز برای حذف بهتر فلزات سنگین از فاضلاب با توافق در مورد سطوح مجاز پایین تر برای تخلیه آنها، از طرف مسئولین آب منطقه‌ای و مسئولین رودخانه‌های ملی و کنترل شدیدتر از طریق کنترل منسجم آلودگی (IPC)^۱ در سال ۱۹۹۱ به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. فشارهای زیست محیطی خود جوشی نیز از طریق همکاری سیاسی و BS۷۷۵۰ وجود دارند. با رقابت روزافزون تهیه کنندگان غیر سنتی رنگ‌مایه‌ها، به خصوص در آسیا و خاور دور، مزایای حاشیه‌ای حتی محدودتر نیز شده‌اند.

معمولاً کروم با اسید سالیسیلیک، اسید تارتاریک و اسید اگزالیک تشکیل کمپلکس می‌دهد و مس با لیگاندهایی همچون آمونیاک یا دی‌آمین به صورت کمپلکس در می‌آید.

د- واکنش‌گرهای آلی فلزی، مثل فتالوسیانین مس ه- تجزیه واکنش‌گرهای آلی فلزی یا فرآورده‌های جانبی.

فاضلاب حاصل از یک سنتز خاص می‌تواند حاوی مخلوطی از یک یا چندین مورد از ترکیبات فوق باشد. معمولاً فاضلاب خام تصفیه نشده حاوی ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کروم و ۵۰ تا ۳۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مس می‌باشد. مقدار TOC، معمولاً ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد.

1- Integrated Pollution Control

مثال	نام طبقه‌ای که فلز سنگین در آن قرار می‌گیرد
Cu^{2+}, Cr^{3+}	یون آزاد
<p>a: رنگمایه کمپلکس ۱:۲ فلزی b: رنگمایه کمپلکس ۱:۱ فلزی</p>	۱:۱ یا ۲:۱ رنگ‌مایه فلزدار شده
<p>c: دی سالیسیلاتو کرومات آمونیوم III کمپلکس فلز / لیگاند</p>	کمپلکس واکنش دهنده با لیگاند
فتالوسیانین مس	واکنش‌گر آلی فلزی
	فرآورده‌های جانبی آلی فلزی

شکل ۱- مثال‌هایی از کمپلکس‌های آلی فلزی در پساب حاصل از سنتز رنگ‌مایه

مزایای تجاری از طریق کاهش سرمایه مورد نیاز، کاهش هزینه‌های دفع و تصفیه فاضلاب و امکان تبدیل آنچه که قبلاً فاضلاب بود به مواد خام قابل برگشت محقق می‌شوند. مزیت رقابت از طریق فرایندها و محصولات بهبود یافته زیست محیطی نیز قابل حصول می‌باشد.

۲- روش‌های متداول تصفیه پساب‌های فلزات سنگین

پساب‌های حاوی فلزات سنگین سال‌ها بود که مورد تصفیه قرار می‌گرفتند. این فرایندها فلزات سنگین را به مقدار قابل قبولی از فاضلاب حذف می‌کردند که بر اثر آن مواد زائد جامد خنثی که حاوی فلز سنگین بودند حاصل می‌شدند. سپس این مواد از طریق دفن بهداشتی، دفع می‌شدند. هدف اصلی این فرایندها دستیابی به استانداردهای قانونی و هماهنگ بود، اما هزینه آنها و عملکرد یا تأثیر نهایی زیست محیطی مربوطه به میزان مطلوب بهینه نبود.

۱-۲ کروم

کروم به شکل نمک‌های کروم III و کمپلکس‌های آن موجود می‌باشد. با اضافه کردن هیدروکسید کلسیم به منظور ایجاد pH بین ۱۰ تا ۱۱ و اعمال حرارت تا حصول دمای بین ۲۰ تا ۸۰°C، کروم به صورت هیدروکسید کروم III رسوب می‌کند. مقداری از کمپلکس‌های آلی فلزی به صورت نمک‌های نامحلول کلسیم رسوب می‌کنند یا این که روی سطح ذرات آهک جذب می‌شوند. پیش تصفیه بعضی از پساب‌ها نیز با استفاده از سدیم دیتیونیت^۱ به منظور تجزیه کمپلکس‌های پایدار محلول و رنگ‌بری آنها لازم است. پساب تصفیه شده پس از عبور از فیلتر، کیکی از مواد زائد و پساب تصفیه شده‌ای که حاوی ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کروم می‌باشد، ایجاد می‌کند. نهایتاً مقادیر زیادی از کییک مواد زائد که حاوی ۱٪ کروم می‌باشند با هم مخلوط شده و سپس دفن می‌گردند. به دلیل پایین بودن مقدار کروم، محتوای مواد آلی و محتوای کلسیم در این مواد زائد، بازگشت به چرخه یا بازیابی آنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. همچنین یون کروم را می‌توان به صورت

هیدروکسید کروم III با اضافه کردن هیدروکسید سدیم در pH بین ۱۰ تا ۱۱ و در دمای بین ۴۰ تا ۸۰°C رسوب داد. اما هیدروکسید فلزی کلوئیدی حاصله را به سختی می‌توان رسوب داد یا فیلتر کرد. مواد زائد جامد حاصله را نیز به سادگی نمی‌توان دفع کرد، زیرا محتوای آب و مواد آلی آنها نسبتاً زیاد است.

این فرایند برای بارگیری آهک پودری شکل و تخلیه و جابجا کردن کییک حاصل از فیلتراسیون به نیروی انسانی و تجهیزات صنعتی زیادی نیاز دارد. این فرایند بر روی پساب‌های حاصل از فرآورده‌های خاص و در ظرف‌های مختلف انجام می‌شود. برای بعضی از فرآورده‌ها پیش تصفیه پساب نیز لازم است.

۲-۲ مس

مس هم به صورت نمک‌های مس I و II و هم به شکل کمپلکس‌های آلی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فتالوسیانین مس حلالیت کمی در آب دارد، اما بعضی از فرآورده‌های حاصل از تجزیه آن حلالیت بالایی دارند و به شدت رنگی هستند.

پیش تصفیه پساب با اضافه کردن سدیم دیتیونیت در pH=۸ و دمای ۸۰-۲۰°C برای تجزیه تمام ترکیبات آلی فلزی موجود لازم است. این کار مزیت از بین رفتن رنگ پساب را نیز به همراه دارد. سپس سولفید سدیم و کمک فیلتر به منظور رسوب کردن سولفید مس، اضافه می‌شود. سولفید مس حاصله به کندی فیلتر می‌شود اما بر اثر فیلتراسیون، کییک تغلیظ شده‌ای حاصل می‌شود که حاوی ۵۰ درصد مس بر مبنای وزن خشک آن می‌باشد و می‌توان آن را دفع کرد. اگرچه فرایندهایی برای اکسید کردن سولفید مس به سولفات مس وجود دارند، اما این فرایندها به این علت که فضای زیادی از کارخانه را اشغال می‌کنند، مقرون به صرفه نیستند. آلودگی رنگ‌مایه‌ها نیز استفاده مجدد از آنها را محدود می‌کند.

۳- ساختار پروژه توسعه فرایند زیست محیطی

توسعه فرایندهای جدید قابل قبول اقتصادی برای حذف

1- Sodium Dithionite

کروم و مس از فاضلاب ضروری به نظر می‌رسد؛ نه تنها هزینه‌های اجرایی این فرایندها باید پایین باشد، بلکه هزینه سرمایه‌گذاری، فضای اشغال شده توسط آن واحد و نیروی انسانی مورد نیاز نیز باید کم باشد و تا جایی که امکان دارد باید میزان مواد زائد جامد را به حداقل رساند یا به وسیله برگشت مجدد این مواد به فرایند، آنها را حذف نمود.

بزرگ‌سازی فرایندهای تصفیه پساب از مرحله مفاهیم اولیه تا ساخت واحد صنعتی مولد بستگی به عوامل زیادی دارد. این عوامل، آزمایشگاه، واحد نیمه صنعتی، واحد صنعتی مولد یا توسعه و بهینه‌سازی فرایند خارجی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

۱-۳ مفهوم فرایند و روش تحقیق

گزینه‌های مختلف تصفیه قبل از شروع کارهای جزیی، به منظور تعیین پایداری، سرمایه بالقوه مورد نیاز، عملکرد مورد انتظار و منافع همچون کاهش میزان مواد زائد برای یک پساب خاص ارزیابی می‌شوند. هنگامی که فرایندی برای حذف مس یا کروم از پساب تحت بررسی است، معیارهای زیر باید مورد توجه قرار گیرند:

- امکان بازیافت مواد زائد جامد
- استفاده از یک فرایند برای تصفیه تمام پساب‌ها
- استفاده از نیروی انسانی و سرمایه اندک
- ایجاد جامدات خنثی و پایدار در برابر حرارت
- فرایند پایداری که تحت تأثیر ناخواسته ترکیبات موجود در پساب قرار نگیرد
- سادگی فرایند.

فرایندهای مورد نظر با همه پساب‌ها و مخلوطی از آنها در آزمایشگاه در مقیاس ۵/۳ تا ۳ لیتر مورد آزمایش قرار گرفتند. در این مقیاس فقط مقادیر کمی از مواد زائد جامد تولید شدند. در فرایندهایی که نیاز به "راکتورهای جدیدی" داشتند که در مقیاس بسیار کوچک در دسترس نبودند، انجام تحقیق در آزمایشگاه امکان‌پذیر نبود. "راکتورهای جدید" بالاخص به راکتورهای الکتروشیمیایی اطلاق می‌شوند که برای حذف مس از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مواقعی که

استفاده از "راکتورهای جدید" مورد نیاز بود، آزمایش‌های مقدماتی تا آنجا که امکان داشت توسط تهیه‌کنندگان و فروشندگان این راکتورها انجام می‌شد.

۲-۳ بهینه‌سازی فرایند تصفیه با استفاده از دستگاه در مقیاس پایلوت

مقادیری بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ لیتر از پساب توسط دستگاه در مقیاس پایلوت مورد تصفیه قرار گرفتند. این مسأله امکان بزرگ‌سازی واقعی فرایند را به مقیاس صنعتی به ویژه از نظر اختلاط و فیلتراسیون فراهم آورد. آزمایش‌ها در مقیاس بزرگ نیز "جامداتی" را برای بازگشت به چرخه یا عملیات بازیابی فراهم آورد و آزمایش واحدهای پایلوت "راکتور جدید" را امکان‌پذیر نمود.

۳-۳ مراحل آزمایش‌های در مقیاس صنعتی

در اکثر موارد، آزمایش‌های صنعتی آخرین مرحله در توسعه هر فرایندی می‌باشند. اما در جایی که بازیافت "جامدات" مورد نظر می‌باشد، آزمایش‌های صنعتی غالباً اولین مرحله از توسعه فرایند بازیافت را تشکیل می‌دهند.

۴-۲ توسعه فرایند تصفیه پساب کروم

فرایند ایجاد شده، حذف مواد زائد جامد حاوی کروم به وسیله برگشت غیر مستقیم را امکان‌پذیر می‌کرد. این امکان نیز وجود داشت که همه پساب‌های حاوی کروم را با استفاده از یک فرایند تصفیه کرد.

۱-۴ هدف فرایند

همه پساب‌هایی که حاوی بیش از ۱ کیلوگرم کروم در هر مرحله از فرایند بودند بایستی مورد تصفیه قرار می‌گرفتند که هر مرحله شامل ۱۰ فرآورده بود. تمام پساب‌ها، شامل پساب‌های مخلوط و فیلتر شده، بایستی توسط یک فرایند با استفاده از یک راکتور اختصاصی و یک فیلتر فشاری تصفیه می‌شدند. پساب تصفیه شده باید شرایط لازم را از نظر رنگ کسب می‌کرد و حاوی کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کروم می‌بود. میزان مواد زائد

جامد باید به حداقل مقدار ممکن می‌رسید و در جایی که امکان داشت مجدداً به چرخه بازگشت داده می‌شد.

۲-۴ توسعه آزمایشگاهی و پایلوت

فرایند تصفیه قبلی می‌تواند همه پساب‌ها را تا سطح استاندارد مورد نیاز تصفیه کند، اما این فرایند مقدار زیادی مواد زائد جامد حاوی کمتر از ۱٪ کروم تولید می‌کند. این مواد را نمی‌توان به طور داخلی مستقیماً برگشت داد، زیرا غلظت‌های بالای کلسیم روی حلالیت رنگ‌مایه تأثیر می‌گذارند و خطر انتقال آلودگی به رنگ‌مایه وجود دارد.

با تنظیم pH اولیه روی ۶ با استفاده از هیدروکسید سدیم و با شارژ مجدد جامدات حاوی کروم از یک مرحله به مرحله دیگر می‌توان غلظت کروم را تا ۱۰ برابر افزایش داد. فیلتراسیون تحت خلاء^۱ نیوش^۱ مشکلات بالقوه فیلتراسیون و کار با کیک حاصل از فیلتراسیون را آشکار نمود. آزمایش‌هایی با استفاده از اسید سولفوریک به منظور استخراج کروم از این جامدات و استفاده مجدد کروم استخراج شده در سنتز رنگ‌مایه انجام شده بود. این امر باعث تولید رنگ‌مایه‌ای با کیفیت پایین شده که علت آن تشکیل نمک‌های کلسیم نامحلول از رنگ‌مایه بود.

۱-۲-۴ بازگرداندن ذخائر نمک کروم به چرخه

بحث‌هایی در مورد امکان بازگشت کروم به چرخه توسط یکی از تهیه‌کننده‌های نمک کروم مطرح گردید. بازگشت به چرخه از مرحله تولید رنگ‌مایه قبلاً توسط این تهیه‌کننده انجام نشده بود. بنابراین انجام میزان مشخصی از سعی و خطا ضروری به نظر می‌رسید. برای ممکن شدن مطالعات آزمایشگاهی توسط تهیه‌کننده، حداقل به ۱ تا ۵ کیلوگرم از جامدات کروم نیاز بود که این مقدار با استفاده از یک راکتور ۷۰ لیتری و یک غشاء فیلتر فشاری به حجم ۶ لیتر تأمین می‌شد. انجام فیلتراسیون به وسیله یک فیلتر فشاری برای بزرگ‌سازی فرایند واقعی تر بود، زیرا استفاده از فشارهای تفاضلی بالاتری را برای فیلتراسیون امکان‌پذیر می‌ساخت. دمای بهینه به منظور جلوگیری از مشکلات فیلتراسیون در سوسپانسیون نهایی ایجاد شده بود.

تجربه به دست آمده به وسیله تهیه‌کننده مذکور در ابتدا

حتی منجر به تعیین مشخصات حادثری برای محتوای کروم و مواد آلی شد. مشکلات مربوط به محتوای بالای کروم و مواد آلی در مقیاس پایلوت و آزمایشگاهی برطرف شدند. سپس تهیه‌کننده تصریح کرد که نمی‌تواند جامدات کروم حاوی کلسیم را کنترل کند.

از قدیم‌الایام رسوب‌گیری در pH بین ۱۰ تا ۱۱ انجام می‌شده است. هیدروکسید منیزیم برای تصفیه پساب کروم به کار گرفته نمی‌شد، زیرا در pH بین ۷ تا ۸ بافری می‌شد و قیمت آن نیز بیشتر بود. هیدروکسید منیزیم دوغابی شکلی با قیمت ارزانتر، از طریق خاک‌دانه‌های انبوه ردلند^۲ در دسترس قرار گرفت و در یونان استفاده از اکسید منیزیم برای تصفیه پساب کروم حاصل از صنایع دباغی به طور موفقیت‌آمیزی آزمایش شده بود. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد که هیدروکسید منیزیم برای تصفیه پساب رنگ‌مایه کروم بسیار مناسب است. یک فرایند آزمایشگاهی ایجاد شده بود که به وسیله آن کروم توسط هیدروکسید منیزیم در دمای ۸۰°C رسوب داده می‌شد. سپس به منظور تجزیه بیشتر کمپلکس‌های آلی فلزی و رنگ‌بری آنها از سدیم دیتینویت استفاده می‌شد. مقادیر اندکی از کمپلکس‌های آلی فلزی پایدار باقیمانده نیز به صورت نمک‌های نامحلول منیزیم رسوب داده می‌شدند. در ابتدا فیلتراسیون آنها روزها به طول می‌انجامید، اما با افزایش بیشتر هیدروکسید منیزیم به عنوان کمک فیلتر، امکان ایجاد یک کیک قابل فیلتر اما ژله مانند تحت خلاء آزمایشگاهی نیوش فراهم می‌شد. آزمایش‌ها در مقیاس پایلوت با استفاده از یک فیلتر فشاری غشایی با ۳ بار فشار فیلتراسیون و ۳ بار فشار متراکم‌کننده، کیک فیلتری پایداری را ایجاد نمود. این فرایند پایدار، برای تصفیه همه پساب‌ها قابل استفاده بود و با تمام مشخصات جامدات کروم مطابقت داشت. نمونه‌ای نیز تهیه شده بود که با استفاده از آن خصوصیات گرمایی و پایداری جامدات حاوی کروم به منظور خشک کردن و ذخیره نمودن آنها اندازه‌گیری می‌شد. سپس تهیه‌کننده غیر مستقیم تصریح کرد که فقط پودرهای خشک را می‌توان به چرخه برگرداند و نهایتاً این که جامدات حاوی منیزیم قابل استفاده نبوده و محلول دیگری

1- Nutsch

2- Redland Aggregates

۲-۲-۴ بازگرداندن به واحد تأمین کننده هیدروکسید منیزیم

کلوخه های ردلند نه تنها در ساخت دوغاب هیدروکسید منیزیم نوتراماگ^۱ و درجات جامدی از هیدروکسید منیزیم یا اکسید منیزیم به کار می روند، بلکه به منظور تولید آجرهای نسوز مورد استفاده در کوره ها، اکسید منیزیم را با کانه اکسید کروم گندله سازی می کنند. برای شروع کار، حداقل صدها تن از این گندله ها مورد نیاز است. این واحد صنعتی با نیروی انسانی اندکی اداره می شود. هیدروکسید منیزیم به صورت یک دوغاب تولید می شود که می توان این دوغاب را یا به صورت نوتراماگ و یا به صورت فیلتر شده مورد استفاده قرار داد. هیدروکسید منیزیم فیلتر شده خشک می شود، و پس از مخلوط شدن با کانی کروم خشک، کلسیم دار می شود. محصول کلسیم دار شده، به منظور تولید آجر نسوز بر اثر اعمال فشار به صورت گندله هایی در می آید. از این فرایند هیچگونه پساب کرومی حاصل نمی شود. نتایج حاصل از گندله سازی و کلسیم دار کردن آزمایشگاهی نشان داد که تا زمانی که محتوای مواد آلی جامدات کروم خشک شده کمتر از ۱٪ باشد، می توان این جامدات را بدون این که به مقدار قابل توجهی روی کیفیت فرآورده یا راندمان فرایند تأثیر بگذارند به میزان بیش از ۵٪ کل جامدات خوراکی، به فرایند بازگشت داد. به منظور بازگشت تمام جامدات حاوی کروم، به طور متوسط به میزان ۱٪ از کل جامدات خوراکی نیاز بود که این میزان در مقیاس پایلوت و آزمایشگاهی تأمین می شد. به منظور آزمایش فرایند در ردلند، صدها کیلوگرم از فرآورده خشک مورد نیاز بود.

۳-۴ آزمایش های صنعتی

در طی توسعه فرایند، آزمایش های جدیدی انجام شد و فرایندهای جدیدی در محل به کار گرفته شدند. پیشرفت هایی که بر اثر استفاده از هیدروکسید کلسیم حاصل شده بود سبب شد که مقدار جامدات حاوی کرومی که دفن می شدند به میزان ۱۰ برابر کاهش یابد.

به منظور انجام یک آزمایش صنعتی با کلوخه های ردلند ۱۶۰۰۰۰ لیتر از پساب حاوی کروم توسط فرایند هیدروکسید منیزیم مورد تصفیه قرار گرفت و جامدات حاصله در یک خشک کن پارویی، خشک شدند. فرایند فیلتراسیون بر روی یک غشاء فیلتر فشاری که عملکردی شبیه به عملکرد فیلتراسیون در مقیاس پایلوت داشت، انجام می شد. جامدات خشک شده در ردلند با دست بارگیری شدند و با مقدار زیادی از کانی کروم مخلوط گردیدند تا یک مخلوط ۱٪ تولید شود. بر اثر این کار هیچگونه تفاوتی در کیفیت فرآورده یا عملکرد فرایند ایجاد نشد. به منظور تعیین تصفیه مورد نیاز برای تهیه مخزن نوتراماگ، لوله کشی و بارگیری ساده کیسه های بزرگ جامدات خشک در ردلند از تجارب به دست آمده از آزمایش های صنعتی و نیمه صنعتی استفاده گردید.

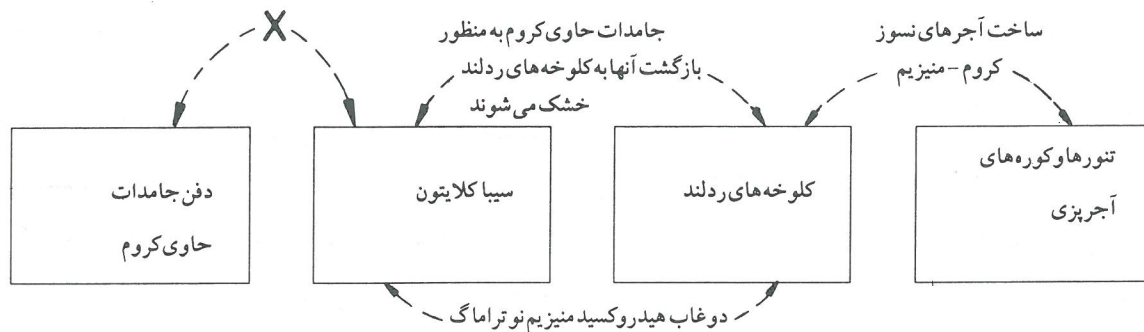
۴-۴ وضعیت فعلی

فرایندی برای تصفیه پساب حاوی کروم حاصل از تولید رنگ مایه ایجاد شده بود که این امکان را فراهم می کرد که جامدات خشک حاصل از تصفیه را بدون این که مواد زائد جامد یا فاضلاب بیشتری تولید شود، به شکل آجرهای نسوز بازیافت نمود (شکل ۲).

- تمام جامدات کروم قابل بازیافت هستند
- همه پساب ها توسط یک فرایند تصفیه می شوند
- هزینه کم و نیروی انسانی اندکی در واحد صنعتی اختصاص یافته مورد نیاز است
- جامدات پایدار از نظر گرمایی و بی اثر تولید می شود
- فرایند دارای ثبات بوده و توسط ترکیبات موجود در پساب تحت تأثیر منفی قرار نمی گیرد.

۵- توسعه فرایند تصفیه پساب مس

فرایندی توسعه یافته است که به وسیله آن بتوان مس موجود در پساب را به صورت مس فلزی قابل فروش بازیابی نمود. این امکان نیز وجود دارد که همه پساب های حاوی مس را طی یک فرایند تصفیه نمود.



شکل ۲- فرایند توسعه یافته تصفیه پساب کروم

۱-۵ هدف فرایند

همه پساب‌هایی که حاوی بیش از ۱ کیلوگرم مس در هر مرحله از فرایند بودند بایستی تصفیه می‌شدند که هر مرحله شامل ۱۵ فرآورده بود. همه پساب، شامل پساب مخلوط و فیلتر شده بایستی توسط یک فرایند و با استفاده از یک راکتور اختصاصی تصفیه می‌شد. در طی این فرایند هیچگونه مواد زائد جامدی تولید نمی‌گردید و ساختمانی که این سیستم در آن واقع شده بود دارای تجهیزات حفاظتی در برابر انفجار نبود.

۲-۵ توسعه آزمایشگاهی و پایلوت

فرایند رسوب‌گیری به صورت سولفید برای ترسیب مس بسیار قابل اعتماد می‌باشد. فرایند جدید نیز باید حداقل به همان اندازه قابل اعتماد باشد. فرایندهای زیادی را برای حذف مس از پساب می‌توان در مقالات پیدا کرد، اما بیشتر این فرایندها برای پساب حاصل از صنایع آبکاری یا دیگر جریان‌های حاوی مس آزاد و مقادیر اندک مواد آلی طراحی شده‌اند.

تعداد کمی از این فرایندها با پساب‌های حاوی مقادیر زیادی از نمک‌های محلول، مواد آلی و کمپلکس‌های مس آزمایش شده‌اند. بنابراین مطالعاتی در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت هم به وسیله سیبا^۱ و هم به وسیله تهیه کنندگان غیر مستقیم مواد شیمیایی و یا واحد فرایند، با استفاده از پساب‌های مخلوط و مجزا انجام شدند. این مطالعات نه تنها عملکرد و پایداری فرایند را نشان می‌دادند، بلکه بروز هرگونه مشکلات عملیاتی دراز مدت را نیز آشکار می‌نمودند.

فرایندهای ساده جذب و واجذب مطالعه شدند، که طی آنها کمپلکس‌های آلی فلزی به وسیله سدیم دیتینیت تجزیه

گردیده و یون‌های مس آزاد، درون فیلتر کمکی جذب شدند. این یون‌ها بعداً به صورت محلول سولفات مس احیا گردیدند و فیلتر کمکی نیز بازیافت شد. عملکرد در داخل آزمایشگاه، خاص نوع محصول بود. به زودی فیلتر کمکی به وسیله مواد آلی کلونیدی مسدود شد و دیگر قابل استفاده نبود و مواد زائد جامد جدیدی را ایجاد نمود. استفاده از مواد تشکیل دهنده فلوک و منعقد کننده‌ها هم مورد مطالعه قرار گرفته بود؛ اما بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد که این مواد به ویژه مس را نمی‌توانند حذف نمایند و مقدار زیادی از مواد آلی محلول نیز در این عمل حذف می‌شوند و دفع یا بازیافت مواد جامد حاصله امکان‌پذیر نیست.

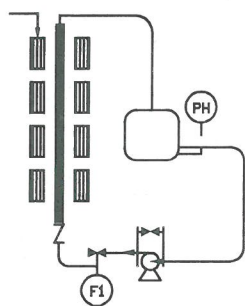
به علت تجربه به دست آمده در شرکت سیبا بر روی پساب‌های رنگ‌مایه‌ای یا غیر رنگ‌مایه‌ای مختلف، حذف الکتروشیمیایی مس مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی آزمایشگاهی اولیه نشان داد که به طور کلی این روش می‌تواند مفید باشد، اما سه مشکل اصلی برای آن شناخته شده است:

- تولید مواد آلی هالوژن‌دار (AOX)

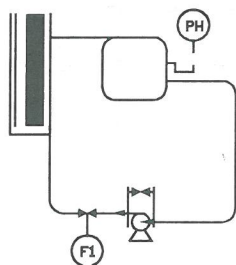
- تولید هیدروژن و خطر انفجار مربوط به آن

- بازیافت مس به طوری که مجدداً قابل استفاده باشد.

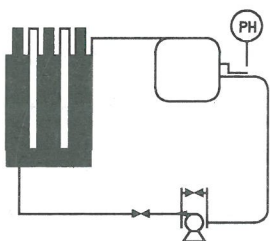
طرح‌های بسیاری از سل‌های الکتروشیمیایی در بازار وجود دارند که همه آنها ادعا دارند دارای مزایای بسیاری هستند. شکل ۳، سه طرح از سل‌های مطالعه شده را نشان می‌دهد.



۱- اکتیماگ
راکتور ساخت فرانسه



۲- انوایروسل
راکتور ساخت آلمان



۳- شیمپلک
راکتور ساخت انگلیس

شکل ۳- دیاگرام شماتیک سل‌های الکتروشیمیایی

شده‌ای که بایستی فیلتر شود به بیرون از سل جریان می‌یابند. آزمایش‌هایی جهت بررسی عملی بودن این فرایند در مقیاس آزمایشگاهی به وسیله تهیه کننده انجام گردید. یک واحد نیمه صنعتی به منظور اجرای آزمایش‌هایی بر روی همه پساب‌ها، جمع‌آوری اطلاعات در مورد آلوده شدن و کیفیت مس‌باز یافتی و همین‌طور تعیین ملزومات کارخانه‌ای در مقیاس کامل، اجاره شد. این واحد نیمه صنعتی دارای راکتوری با ارتفاع ۳ متر و ظرفی با گنجایش ۵۰۰ لیتر بود. معلوم شد که مواد

۱-۲-۵ راکتور اکتیماگ

راکتور اکتیماگ از یک لوله پلاستیکی عمودی ساخته شده و حاوی بستر متحرکی از ساچمه‌های آهنی می‌باشد که به وسیله پساب به حرکت در می‌آیند. عبور جریان پساب از میان راکتور به گونه‌ای تنظیم می‌شود که ارتفاع بستر متحرک را ثابت نگه دارد. چند عدد آهن‌ربای الکتریکی در اطراف لوله قرار داده می‌شود. با انتقال جریان به آهن‌رباها، جریان‌های القایی در هر ذره کوچک از ساچمه‌های آهنی القاء می‌شود، که این امر سبب ایجاد سل‌های الکتروشیمیایی کوچک بسیاری می‌گردد. با رسوب‌گذاری مس، ذرات ساچمه‌ای آهنی حل می‌شوند. ذرات کوچک مس و آهن باقیمانده همراه با پساب تصفیه

- 1- Actimag Reactor
- 2- Envirocell
- 3- Chemelec Cell

۳-۲-۵ سل شیمیلک

سل شیمیلک از یک بستر شیشه‌ای ساخته شده است که این بستر به وسیله گردش پساب در آن به حرکت در می‌آید. در این بستر آندهایی از تیتانیوم مشبک روکش دار و صفحات کاتدی مسی یا فولادی به صورت متناوب غوطه‌ور هستند. مس به صورت روکش صفحه‌ای، روی کاتدها قرار می‌گیرد که می‌تواند از روی این سطح برداشته شود و مستقیماً به فروش برسد. این واحد دارای طراحی درجه‌بندی شده‌ای برای استفاده در صنعت آبکاری می‌باشد. کارخانه‌هایی با بیش از ۲۰۰ مترمربع زیر بنا راه‌اندازی شده‌اند و کارایی آنها به اثبات رسیده است، اما تهیه کننده هیچ تجربه‌ای در مورد پساب صنعتی شیمیایی نداشت.

انجام آزمون‌های آزمایشگاهی به وسیله تهیه کننده نشان دادند که برای پساب‌های رقیق، کارایی حذف مس بیشتر است. یک واحد صنعتی در مقیاس کوچک با ظرفیتهای خوراک ۱۰ تا ۱۰۰۰ لیتر خریداری شد. به کارگیری دانسیته بهینه جریان ۱۰۰ آمپر بر مترمربع، که به وسیله صنعت آب کاری تجربه شده بود، توصیه گردید. با این دانسیته جریان، مس تا کمتر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر حذف شد و پساب بی‌رنگ گردید؛ اما رسوبات مس نرم بودند و باعث کوتاه شدن کاتدها می‌شدند. وقتی که غلظت مس کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود، مقدار قابل توجهی کلر و هیدروژن از طریق الکترولیز نمک‌های محلول به همراه مواد آلی هالوژن‌دار تولید می‌شد. با کاهش دانسیته جریان به ۳۵ آمپر بر مترمربع، مس فلزی سخت و منسجمی با خلوص بیش از ۹۸٪ به طور یکنواخت تولید می‌شد. همچنین این فرایند نسبت به حضور مواد آلی و جامدات معلق حساس نبود. بستر متحرک، هرگونه مواد آلی آلوده کننده را از روی سطح الکترودها جدا می‌کرد و باعث حفظ کارایی جریان می‌شد. تولید مواد آلی هالوژن‌دار در این دانسیته کم جریان، محسوس نبود. بزرگ‌سازی مستقیم، منجر به احداث کارخانه‌ای به اندازه بزرگترین کارخانه شیمیلکی شد که تا کنون ساخته شده است، اما میزان هزینه‌ها مانند هزینه‌های انواع سل‌های دیگر بود.

۳-۲-۵ آزمایش‌های صنعتی

تا کنون هیچگونه آزمایش‌های صنعتی انجام نشده است.

آلی معلق، سطح ساچمه‌های آهنی را پوشانده و باعث کاهش کارایی جریان و نهایتاً تولید مواد آلی هالوژنه بیشتری می‌شوند. با نصب یک پیش فیلتر به میزان بیش از ۲۰٪ در هزینه صرفه‌جویی می‌گردید، اما این امر منجر به تولید ضایعات جامد آلی حاوی مسی می‌شد که از طریق فرایند خاکستر شدن دور ریخته می‌شدند. به خاطر شیب‌های پتانسیل زیاد بر روی هر ذره از ساچمه‌ها، هالوژن بسیار زیادی تولید می‌گردید و باید ضد کف نیز اضافه می‌شد. انجام عملیات خنثی‌سازی بدون ایجاد اصلاحات عمده در راکتور، ممکن نبود. بنابراین خطر انفجار به علت وجود مقادیر زیادی از گاز هیدروژن، وجود داشت. همچنین کارایی این روش در مورد مقادیر زیاد از پساب‌های صنعتی به اثبات نرسیده بود.

۲-۲-۵ راکتور انوایروسل

این راکتور از یک آند مشبک فلزی و یک کاتد کربن گرانوله ساکن ساخته شده است. فیلترهای کارتریجی کوچکی در قسمت‌های ورودی و خروجی جریان نصب شده‌اند. مس در داخل گرانول‌های متخلخل کربن رسوب می‌کرد. وقتی که این بستر با مس اشباع می‌شود، گرانول‌ها به منظور فراورش مجدد و بازیافت مس، برگردانده می‌شوند. بستر ساکن مستعد مسدود شدن می‌باشد و مقدار معینی از ذرات مس وارد پساب تصفیه شده می‌شوند. آزمایش‌هایی جهت بررسی این روش در مقیاس کوچک در شرکت سیبا انجام شد. یک واحد نیمه صنعتی با گنجایش ۱۰۰۰ لیتر از خوراک نصب گردید. خیلی زود جامدات معلق روی فیلترها را پوشاندند. آزمایش‌های فیلتراسیون نشان داد که به فیلترهای اولیه و ثانویه نیاز می‌باشد. تولید گاز هیدروژن بسیار مهم بود و سبب بروز مشکلاتی در تهویه گردید. غلظت مس در پساب تصفیه شده ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود. برای بازیافت مس به محتوای مس گرانوله بیش از ۱۵٪ نیاز بود. به دلیل این که تنها، محلول مس ۲٪ به دست آمده بود، انجام بازیافت امکان‌پذیر نبود. اگرچه این فرایند می‌توانست مس را تا سطح مورد نیاز حذف نماید، اما هزینه فیلترها و دفع گرانول‌ها باعث می‌شد که این فرایند جذابیت خود را از دست بدهد.

۴-۵ وضعیت موجود

فرایندی برای تصفیه پساب حاوی مس حاصل از صنایع تولیدکننده رنگ مایه ایجاد شده است که طی آن مس به صورت صفحات فلزی برای فروش مجدد بازیابی می شود. برای انجام این فرایند به هیچگونه مواد شیمیایی نیاز نیست و جریان های فاضلاب بیشتری تولید نمی شود.

۶- نتیجه گیری

امکان بزرگسازای فرایندهای تصفیه پساب، از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی، به اثبات رسیده است. هنگامی

که استفاده از راکتورهای جدید مطرح است به دلیل فقدان تجهیزات آزمایشگاهی، کار تجربی در مقیاس پایلوت انجام می شود. آزمایش ها در مقیاس نیمه صنعتی اطلاعاتی در مورد بزرگسازای فرایند، برای طراحی کارخانه ای در مقیاس کامل و اطلاعاتی در مورد قابل اجرا بودن آن در اختیار ما قرار می دهد و به ویژه داده های واقع گرایانه ای را در مورد مسدود شدن فیلترها و فرایند بازیافت به دست می دهد. واحدهای نیمه صنعتی امکان ارزیابی کامل فرایند صنعتی و تجهیزات مربوطه را بدون این که وقفه ای در فرایند صنعتی ایجاد کنند یا هزینه قابل توجهی را به فرایند تحمیل کنند، فراهم می آورد.

منابع و مراجع

- 1- Zollinger, H. (1956). " *Chemie d. Azofarbstoffe* ", Verlag Birkhauser, Basle, 180.
- 2- Schetty, G. (1950). " *Textilrundschau* ", 5, 399.
- 3- Erdmann and Borgmann, German P 78 409, 1893.
- 4- Beffa, F., and Back, G. (1984). " *Rev. Prog. Coloration* ", 14, 33.
- 5- Allen, R.L.M. (1971). " *Colour Chemistry* ", Nelson, 64.
- 6- Zollinger, H. (1991). " *Color Chemsitry* ", 2nd Ed, VCM, 98.
- 7- CI 74100 C.I. (1971). " *Pigment Bule 16, Colour Index* ", 3rd Ed, SDC, 4617.
- 8- Diesbach, H., and E. Van der Weid. (1927). " *Helv. Chim. Acta* ", 10, 886.
- 9- Ottewell, S. (1995). " *Chem. Eng.* ", 600, 16.
- 10- Spoons, G. (1991) " *W & WT* ", Sept. 120.
- 11- Cleaner Production Worldwide ", UNEP.
- 12- Robinson, R.A. (1995). " *Chem. Eng. Supplement* ", 597, 18.
- 13- Manville Corporation, (1988). " *European Patent Application 881106299.6, 20th, April* ".
- 14- Manville Corporation, (1989). " *Process Engineering* ".
- 15- Darcy Products Ltd, Maidstone, Kent, (1985). " *A Novel Reactor for the Production of Copper Powder*",
- 16- Morse, G. (1991). " *Electronics Manufacture and Test* ".