تحري تأثير كل من الحمل العضوي وتركيز الحمأة ونسبة تركيز المعدن إلى تركيز الحمأة على إزالة الكادميوم والرصاص في وحدات الحمأة المنشطة

رياض محمود صالح
مركز بحوث البيئة والسيطرة على التلوث
Alobaidi_riyadhms@yahoo.com

عبدالله اسماعيل الحيالي
قسم الهندسة المدنية/ كلية الهندسة

محمد سالم شهاب
قسم الهندسة المدنية/ كلية الهندسة

جامعة الموصل

الخلاصة

يهدف البحث إلى تحري تأثير كل من معدل الحمل العضوي وتركيز الحمأة في حوض التهوية ونسبة تركيز المعدن إلى تركيز الحمأة على إزالة الكادميوم والرصاص في وحدة حمأة منشطة ، وقد تم الاعتماد على العمل بالحجم ألمختبري لتحقيق أهداف الدراسة ، وذلك من خلال استخدام أربعة أحواض زجاجية ، احدها للمراقبة والأخرى تم فيها تسليط تراكيز ابتدائية معينة من كل من معدن الرصاص والكادميوم (5، 10، 20) ملغم/لتر، وقد تم احتساب معدلات استيعاب الحمأة للمعدن في ظل ظروف الدراسة، وقد جرى من خلال نتائج الدراسة حساب الثوابت الحركية للإزالة متمثلة بمعادلتي فرندلج ولانكمير كل على حدة ، وقد أظهرت الدراسة ارتباطا قويا بين سعة استيعاب الحمأة للكادميوم على الحمل العضوي بشكل كبير عند التراكيز الابتدائية الثلاثة، بينما للرصاص فقد اظهر اعتمادا قليلا عند التراكيز الابتدائية العليا المسلطة للمعدن ، وأخيرا لم يكن لتركيز المعدن تأثير واضح على كفاءة إزالة المواد العضوية ضمن مدى الحمل العضوي المتبع في هذه الدراسة .

الكلمات الدالة : الكادميوم ، الرصاص ، الحمأة المنشطة ، معادلة فرندلج ، معادلة لانكمير ، الحمل العضوي

Investigate the Effects of F/M, MLSS, and Metal/MLSS Ratio on the Removal of Cd and Pb in the Activated Sludge Units,

Riyad M. Alobaidi Abdullah I. Al-Hyaly Mohammed S. Shihab

Abstract

The objective of this research is to investigate the effect of each of the average organic load, the mixed liquor suspended solids(MLSS) in aeration tank and the ratio of concentration of metal to the MLSS on removal of cadmium and lead in activated sludge unit. Bench scale unit was used to conduct this study. Four glasses container were used, one for monitoring and others for examination of specific doses of lead and cadmium (5,10,20)mg/l. The capacity of sludge for metal under conditions of study were calculated. Dynamic constant of removal was computed depending on the result of study demonstrated as Frendlich and Langmuir equations, it is clearly shown that the relationship between capacity of sludge for cadmium to organic load is strong at three initial doses while lead was less correlated at the upper initial doses. As a result concentration of metals doesn't affect the removal efficiency of organic material at the range of the organic load used.

Keywords: Cadmium, Lead, Activated sludge, Frendlich Equation, Langmuir Equation, Organic load

أستلم في 2008/7/20 **قبل في 2009/5/5**

المقدمة

أصبح محتوى مياه الفضلات المدنية والصناعية من المعادن الثقيلة متزايداً في العقود الأخيرة وذلك بعد دخول الكثير من المنتجات للاستخدام في كثير من المجالات في البيوت فضلا عن الصناعات المختلفة. وللخطورة التي تشكلها المعادن الثقيلة على صحة الإنسان والبيئة بشكل عام أصبحت إزالتها من هواجس هندسة معالجة مياه الفضلات.

هناك مصدران رئيسيان للمعادن الثقيلة في البيئة ، مصدر طبيعي واخر صناعي أو بشري، فالمصدر الطبيعي يتمثل في تعرية وتفتت الصخور الحاوية على المعادن وهذا يقود الى وصولها الى النباتات والحيوانات والتربة والماء، أما المصدر البشري فهو على نوعين : مصدر منتشر وأخر نقطي ، فالمنتشر يكون في المناطق الحضرية وخصوصا المدن المزدحمة ، فالغبار الذي يتواجد في الشوارع يحتوي نسبة عالية من المعادن الثقيلة نتيجة حركة المرور؛ ويُخمَّن تركيز الرصاص في غبار الشوارع داخل المدن بحدود (1000-10000ملغ/كغم من الغبار) ، بينما في المناطق الريفية فقد يصل الى (300-400ملغ/كغم) ، والمعدن الرئيس الموجود في غبار الشوارع هو الرصاص ، ومن ثم الكادميوم الذي يأتي من المطاط المستعمل في صناعة الاطارات، أما المصادر النقطية للمعادن الثقيلة فمعظمها صناعية [16] .

تجدر الاشارة الى أن الكادميوم له مصدر متزايد وهو بطارية النيكل-الكادميوم القابلة للشحن (rechargeable Ni-cad Batteries) وهي مستخدمة بكثرة وقد تجد طريقها (كنفايات صلبة بطريقة او بأخرى الى المجاري لتصل محطة معالجة الفضلات). كما أن اماكن صيانة السيارات تطرح نسبة كبيرة من معدني الرصاص والكادميوم الى المجاري [16] و [17]. لذلك كان لهذين العنصرين اهمية في متابعة ازالتهما من مياه الفضلات.

تعد الوحدات البيولوجية من الوحدات المهمة المعتمدة في تخفيف محتوى المطروحات من المعادن الثقيلة وخصوصاً وحدات الحمأة المنشطة. ويمكن أن تحدث إزالة المعادن الثقيلة في هذه الوحدات على مرحلتين، الأولى تتلخص بحصول ترسيب للدقائق العالقة التي تحمل المعدن الثقيل بشكل عالق، والثانية بحصول امتزاز على الدقائق البيولوجية (Sorption on biofloc) ومن ثم الترسب في حوض الترسيب الثانوي[1]. يعتمد استيعاب الحمأة للمعادن الثقيلة على عدة عوامل أهمها[2]:

1- مدى ذوبانية العنصر
2- تركيز المعدن
3- الأس الهيدروجيني
4- تركيز المواد العضوية
5- تركيز الكتلة الحية في حوض التهوية.

واعتماداً على ما تقدم يمكن الدخول لموضوع البحث والتحري عن مدى تأثير الحمل العضوي وتركيز الحمأة في حوض التهوية وتركيز المعدن على كفاءة المعالجة في حوض التهوية وتركيز المعدن على كفاءة المعالجة في حوض التهوية وكذلك كفاءة إزالة الـ Cd والرصاص Pb وكذلك حساب ثوابت الإزالة لهذين العنصرين.

الدراسات السابقة

درس [1] إزالة المعادن الثقيلة بالحماة المنشطة وقد أشار إلى أن الإزالة تتم على مرحلتين الأولى: بترسب المعدن (الذي يكون عالقاً غير مذاب) على جزئيات الكتلة الحية أو باصطياده.
الثانية: بامتصاص المعادن المزاحة على اللبادة البيولوجية ومن ثم ترسيبها في حوض الترسيب الثانوي.

أما[3] فقد أكد على أن إزالة كل من النيكل والحديد والرصاص والنحاس والخارصين يمكن أن تزال بالحماة المنشطة بكفاءة قد تصل إلى 90%.وقد درس [2] آلية إزالة المعادن بالحماة المنشطة وقد أشارت النتائج إلى أن الإزالة تتمثل بطور امتصاص سريع للمعدن في فترة قصيرة (Short term) متبوعاً بطور امتصاص بطئ طويل الفترة. كما إن امتصاص المعادن التي تكون واطئة التركيز ينتج عن تكوين معقدات معدنية عضوية (Metal organic complexes). أما عند التراكيز العالية للمعادن فإنها تزال بالترسيب والأخذ من قبل الكتلة الحية Biomass. وقد وجدوا أن إزالة المعادن بالحماة المنشطة تعتمد على عدة عوامل وهي ذوبانية المعدن، تركيز المعدن pH، تركيز المواد العضوية وكذلك تركيز الحمأة. كما وجدوا إن درجة اخذ المعادن من قبل الحمأة للرصاص اكبر ثم للنحاس ثم الكادميوم ثم النيكل.

وقد أشار[4] إلى أن هناك مشكلة كامنة ممكن أن تظهر في وحدات الحمأة المنشطة التي تتلقى فضلات تحتوي معادن ثقيلة تتمثل تلك المشكلة بفقدان كميات من الكتلة الحية بسبب تكون اللبادات العضوية (Pin-point flocs) والدقائق المنفصلة عند الانتقال إلى حوض الترسيب الثانوي، وذلك بسبب التصاق المعادن على البوليمرات لتكون حالة من عدم التماسك للحمأة (Deflocculated).

وحديثاً أشار [5] إلى أن الحمأة المنشطة أو الطرق البيولوجية عموماً تعطي بدائل مشجعة لإزالة المعادن الثقيلة بدلاً عن الطرق الفيزيوكيميائية المكلفة نوعاً ما.وأشار كل من [6] و [7] إن اخذ الأحياء المجهرية للمعادن يكون مباشرة بطريقة التراكم الحيوي (Bioaccumulation) و/أو غير مباشرة كالامتصاص الحيوي (Biosorption).أشار [8] إلى استخدام لانكمير وفريندلج كأقدم المعادلات التي تصف حالات الامتزاز.

المبادئ النظرية

هناك معادلات عدة لوصف مدى قابلية الحمأة المنشطة (الكتلة البيولوجية Biomass) على إزالة المعادن الثقيلة وأحد هذه المعادلات يمكن اشتقاقها كالآتي على أساس تكوين معقد المعدن + السطح complex–metal complex [9]:-

$M + S = MS$ ..... (1)

مع ثابت التوازن K_A تكون الحالة

$$K_A = \frac{[MS]}{[M]\{S\}}$$ ..... (2)

حيث أن :

M: المعدن

S: المواقع السطحية للبكتريا والتي لم تشغل بعد بأي معدن

MS: معقد المعدن + البكتريا

K_A: ثابت التوازن للامتزاز (حسب الحالة)

وحيث تشير [ ] إلى تركيز بوحدة (moles/L) و{ } ترمز للتركيز بوحدة (g/L).

ولسطح البكتريا المفترض تكون الكتلة الكلية S_T مساوية لمجموع المواقع المشغولة بالمعدن والفارغة أو كما يلي:

$S_T = \{S\} + [MS]/y$ ..... (3)

حيث أن :

S_T: الكتلة الكلية السطحية البكتريا (total bacterial (surface) mass) g/L.

y: عدد المواقع السطحية للمعادن في كل وحدة كتلة من البكتريا (mg/g)

وبتعويض معادلة (3) في معادلة (2) يمكن اشتقاق معادلة لانكمير (Langmuir Equation) كما يأتي:

$$\frac{[MS]}{S_T} = \frac{y\,[M]}{K_A + [M]}$$ ..... (4)

والشكل النهائي لمعادلة لانكمير تكون كالآتي:

$$Q = \frac{Q_{max}[C_f]}{K_L + [M]}$$ ..... (5)

حيث أن :

Q: معدل اخذ البكتريا للمعدن (mg/g biomass)

Q_{max}: المعدل الأقصى لأخذ المعدن (mg/g)

C_f: التركيز النهائي (عند التوازن) للمعدن في المحلول (mg/l)

K_L: ثابت لانكمير للامتزاز (mg/l). وللتبسيط تم اعتماد وحدة ملغم بدلا من مول .

وحين وضع المعادلة بشكل خطي تكون:

Equilibrium constant $$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}}\left(\frac{1}{K_L C_f} + 1\right)$$ ..... (6)

وهكذا نلاحظ إن ثابت الامتزاز K_L يكون متناسباً مع مقلوب ثابت التوازن

$Q = [MS] / S_T$ ..... (7)

$Y = Q_{max}$ ..... (8)

$$\frac{y}{K_A} = K_L \quad \text{..... (9)}$$

يجب ملاحظة أن الثوابت K_L و K_A هي معتمدة وشرطية للحالة لأنها تعتمد على ظروف العمل من الأس الهيدروجيني pH والقوة الأيونية Ionic strength، وتركيز المعادن المتواجدة وكتلة الحمأة الموجودة، لذا يجب اختبار كل تلك الظروف للحصول على ثوابت تناسب الحالة من التشغيل.

كما يمكن وصف حالة الامتزاز للمعادن على الكتلة البيولوجية بالاعتماد على نموذج فرندلج Frendlich Model وهي معادلة تجريبية لوصف شدة الامتزاز للمعدن على الكتلة الحية وكما يلي:

$$Q = K_f C_f^{1/n} \quad \text{..... (10)}$$

إذ أن:

Q: شدة الامتزاز (وكما مبين في أعلاه (mg metal/g biomass))

C_f: تركيز المعدن في المحلول عند حالة التوازن (mg/l).

$K_{f,n}$: ثوابت فرندلج واللذان يحددان ميل وحدة منحني وصف الحالة[10].

كما إن n تبين الفة الحمأة للمعدن. والمعادلة (10) يمكن تبسيطها لتكون بالشكل التالي:

$$InQ = InK_f + 1/n\ InC_f$$

ويرسم (InC_f) إزاء (InQ) لتكون خط مستقيم يحدد شكل معادلة فرندلج. ويمكن استنتاج الثوابت K_f من التقاطع و 1/n من ميل المنحني الناتج. [11].

المواد وطرائق العمل

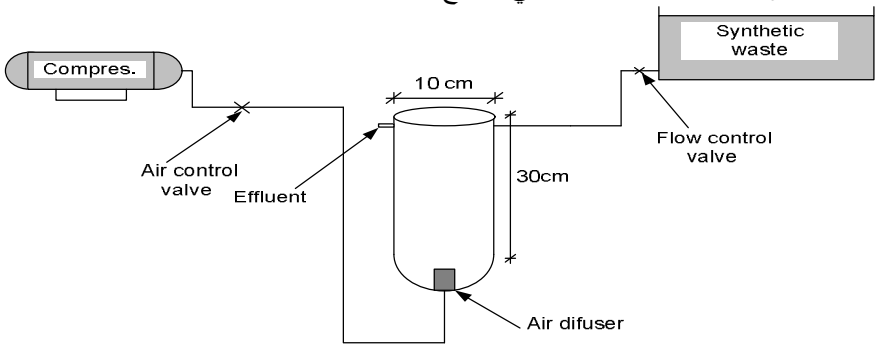
تم الاستعانة في هذا البحث بنموذج مختبري تمثله أربعة أحواض بلاستيكية اسطوانية الشكل بارتفاع 30 سم وقطر 10 سم وسعة 2.25 لتر وكما هو موضح بالشكل رقم (1). بعد تغذية الأحياء المجهرية وإيصالها إلى التراكيز المطلوبة بحدود 2500 mg/l، تم تعريض هذه الأحياء إلى جرعات معينة من المعادن الثقيلة تتمثل في معدن الكادميوم Cd والرصاص Pb وعلى شكل أملاح النترات كونها سهلة الذوبان في الماء ، تم العمل بأسلوب الجريان بالجرعة (batch flow) فيما انقسم الجزء العملي إلى ثلاث مراحل:

1- في المرحلة الأولى تم تسليط جرعات من نترات الرصاص وبتراكيز (5, 10, 20)mg/l توزعت على الأحواض الثلاثة على التوالي فيما استخدم الحوض الرابع كنموذج مراقبة (control) لاستبيان تأثير الحمل ألصدمي للمعادن قيد الدراسة (Cd , Pb) على المعالجة وعلى نشاط الكتلة الحية وذلك من خلال مراقبة وفحص تراكيز المواد العضوية الذائبة والمقاسة على شكل COD في المطروحات المعالجة. بينما اتسم الحوض الرابع (حوض المراقبة) بخلوه من المعادن (أي لم تسلط عليه المعادن بأي تركيز) ومشابهته لبقية الاحواض من حيث التهوية ونسبة F/M.

2- في هذه المرحلة تم إضافة نترات الكادميوم وبنفس الأسلوب المذكور أعلاه حيث كانت الإضافة عبارة عن مزيج من نترات الكادميوم ونترات الرصاص كل على حدة وبالجرع (5, 10, 20)mg/l.وتم الاعتماد على أسلوب الجريان بالجرعة (Batch flow) في تغذية المفاعلات بالمواد العضوية وكانت إضافة الجرع السمومية لمعدني Cd , Pb بشكل دوري ويومي ولمدة 10 أيام لكل مرحلة من المراحل الثلاث.

3- تم خلال كل مرحلة إجراء جملة من الفحوصات للمطروحات المعالجة عند نهاية فترة المكوث والتي هي 24 ساعة. والتي هي فحص معدل اخذ الأوكسجين (Oxygen Uptake Rate OUR) حيث تم إجراء هذا الفحص قبل وبعد تسليط جرعة المعدن لمختلف المراحل لمعرفة التأثير الصدمي لهذه المعادن على خصائص الحمأة ومدى استيعابها لهذا الحمل السمّي، كذلك تم فحص تراكيز الرصاص والكادميوم عند نهاية فترة المكوث وذلك باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption) في مختبر هندسة البيئة والتابع لقسم الهندسة المدنية بجامعة الموصل. كما تم تغذية الحمأة بحمل عضوي ثابت تقريباً تراوحت تراكيز الـCOD الداخل ما بين (300-350)mg/l وذلك باستخدام محلول اصطناعي تمثل في الحليب الجاف وذلك للحفاظ على نسبة الكاربون إلى النتروجين. والتي هي ضرورية من اجل استدامة النشاط ألأحيائي للحمأة (الأحياء المجهرية) وبقائها. كما تم المحافظة على قيمpH ثابتة تقريباً لمياه الإسالة المستخدمة في البحث (7.6±0.1) للحفاظ على ذوبانية مستقرة بالنسبة للمعدنين.أما فيما يخص تراكيز المواد الصلبة العالقةSS فتم إجراءها بشكل دوري متقطع للحفاظ على تراكيز حمأة ثابتة في الحوض الواحد. تم الاعتماد على الطرق الوزنية حسب ما ورد في الفحوص القياسية للمياه [15].

وأخيرا ، من اجل تحري مدى تراكم هذه المعادن واستيعابها في جسم الحمأة، تم اخذ 1 gr من الحمأة وهضمه في حامض النتريك المركز (1 N) ولمدة 24 ساعة. بعدها تم فحص تراكيز Cd , Pb المتراكمة في جسم الحمأة طوال فترة البحث وكما هو مبين في النتائج.



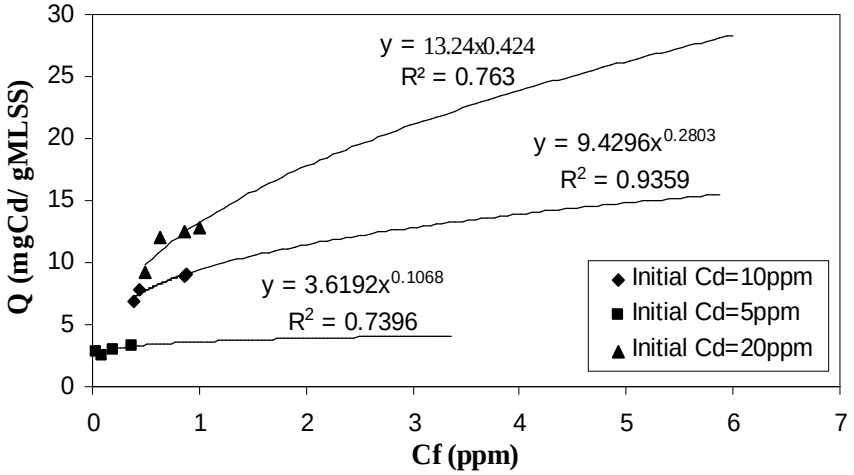
شكل (1): النموذج ألمختبري المستخدم في البحث

النتائج والمناقشة

إن كل قراءة معتمدة في النتائج هي في الواقع تأتي بعد عدة محاولات لحين الوصول الى حالة من شبه الاستقرار في العمل (أي بما أن العمل بالجرعة فمن الصعب جدا الوصول الى حالة الثبات steady state، لذا تم الاعتماد على استقرار العمل بشكل تقريبي ومن ثم اعتماد القراءات والنتائج)، والوقت 24 ساعة كاف لحصول التوازن في تركيز المعدن بين المحلول والحمأة ، وهذا مؤكد لان الكثير من الباحثين أشاروا إلى أن الفترة المطلوبة للوصول الى حالة التوازن قد تصل إلى (6-7) ساعات، وان إطالة الأمد إلى 24 ساعة لا يظهر نتائج مختلفة [13]، بينما أشار بعض الباحثين إلى أن الحالة تحتاج إلى 1-2 ساعة فقط [9]. وبالنسبة لحسابات مدة مكوث الحمأة (θc) فقد تم تثبيتها عند 10 أيام (لأن هذا المؤشر له تأثير على سعة استيعاب الحمأة كما أشار بعض الباحثين[4] وقد تم تثبيته لتلافي تأثيره) بالتحكم يطرح قليل من الحمأة بشكل يومي اعتماداً على تركيز الكتلة الحية داخل أحواض التهوية المختلفة.

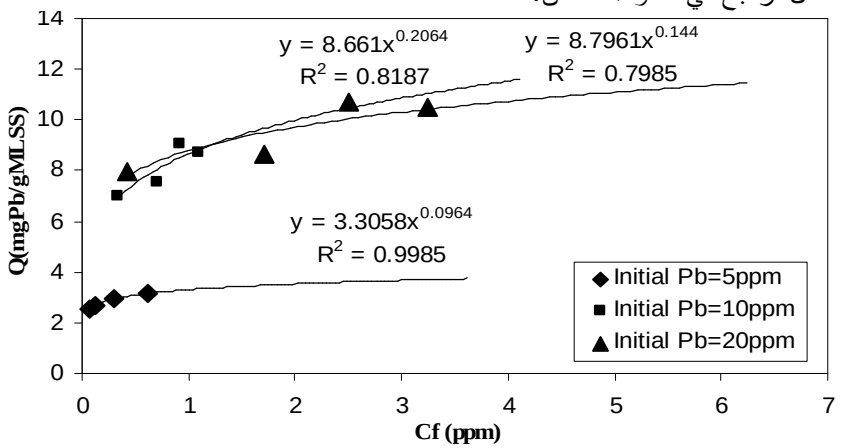
1- سعة استيعاب الحمأة للكادميوم والرصاص Cd & Pb sludge uptake capacity

باستخدام الطريقة المشروحة في طرائق العمل لإضافة المعدن إلى أحواض التهوية وبعد 24 ساعة تؤخذ النماذج للتحليل وللأحواض الثلاثة (5, 10, 20)mg/l لوحظ أن الحمأة تستهلك أو تأخذ الكادميوم وكما يبينه الشكل (2) وكما ملاحظ فان سعة الحمأة وثابت التوازن للامتزاز عند 5ppm هو 3.6 وعند 10ppm يكون 9.4 وعند 20ppm يكون 13.24 وتكون له علاقة مباشرة مع تركيز المعدن الابتدائي وتركيز المعدن في المحلول لدى التوازن. وهذا يبدو مقارباً بعض الشيء لما وجده [13] حيث بيّنا إن سعة استيعاب الحمأة للكادميوم عن التوازن بلغت (39.1 mg Cd/ g biomass) عند تسليط الكادميوم بتركيز أولي (100 mg/L).



شكل (2):سعة استيعاب الحمأة للكادميوم عند تراكيز مختلفة

أما بالنسبة لعنصر الرصاص Pb فكما نرى من الشكل (3) نجد إن سعة استيعاب الحمأة قد تكون تعثرت أو توقفت عن حد معين عند تجاوز التركيز الابتدائي لـ(10 ppm) ووصوله لـ(20 ppm). ويمكن القول بأن استيعاب الحمأة للرصاص قد وصل الى نقطة الانكسار (او الاختراق لسعة الحمأة للرصاص Breakthrough point) في هذه الدراسة عند وصول التركيز الاولي للرصاص 20ملغ/لتر. أي أن هناك حداً معيناً لاستيعاب الحمأة للرصاص، وتكون العلاقة قوية بين تركيز التوازن في المحلول Cf وسعة استيعاب الحمأة للمعدن Q الى حد ما كما يمكن ملاحظة ذلك من خلال معامل الارتباط R2 والذي يساوي 0.99 بالنسبة للحوض الأول (5 ppm) مع تناقصه في الحوضين الآخرين. تجدر الاشارة الى ان سعة استيعاب الحمأة لأي معدن قد تصل الى حد معين ومن ثم يحصل تراجع في احتواء المعدن.

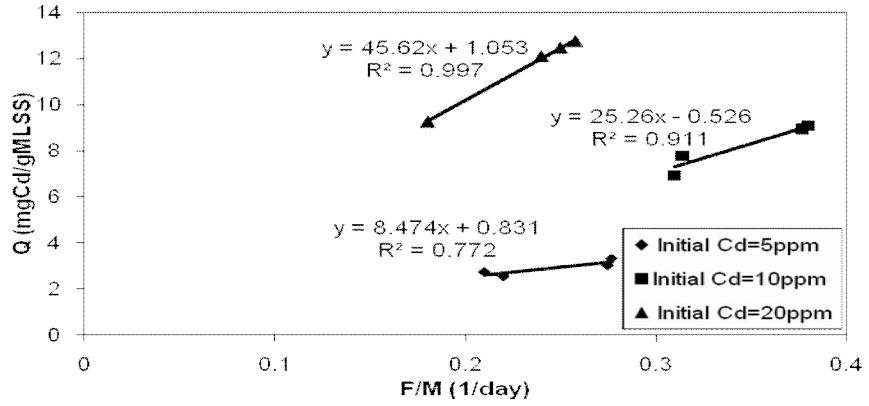


شكل(3): سعة استيعاب الحمأة للرصاص عند تراكيز مختلفة

2- تأثير الحمل العضوي على سعة استيعاب الحمأة للمعادن

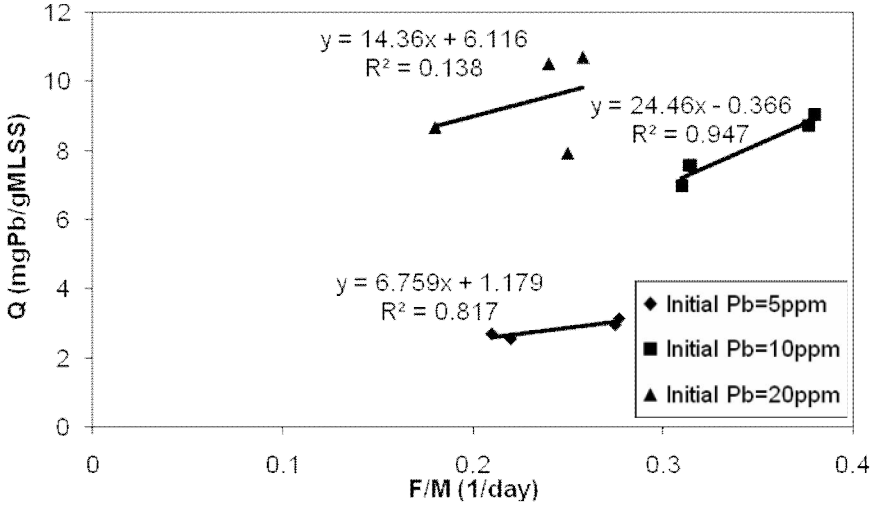
من المتوقع أن يكون هناك تأثير مهم لمقدار الحمل العضوي في حوض التهوية وذلك لأسباب تركيبية(تتعلق بهيكل الكتلة الحية) وتتعلق بمدى وفرة الأماكن(أي المواقع السطحية التي يمكن ان تشغل بمعدن كما ورد في مقدمة المبادئ النظرية (S)) التي تحتويها الكتلة الحية لاقتناص المعدن ومدى تأثر تلك الأماكن بمحتوى المواد العضوية متمثلاً بنسبة (الغذاء/ الكتلة الحية) (F/M).

وقد لوحظ في هذا العمل أن هناك ترابطاً معنوياً بين نسبة (F/M) مع سعة استيعاب الحمأة للكادميوم، بيد أن ذلك الترابط لم يبدُ واضحاً إلا عند كل حوض من الأحواض على حدة (أي اذا اهملنا تأثير التركيز الاولي للمعدن (في التمثيل البياني للعلاقة) فإن العلاقة بين تركيز الكادميوم في المحلول وسعة استيعاب الحمأة لا تكون معنوية بل لا توجد علاقة واضحة، أما اذا عزلنا (في التمثيل البياني) كل تركيز أولي أي كل حوض فان العلاقة ستكون معنوية ومؤثرة) وكما يمكن ملاحظة ذلك من خلال الشكل (4)، حيث كانت العلاقة طردية وبمعاملات ارتباط مهمة كما مبين في الشكل.



شكل(4): تأثير الحمل العضوي على استيعاب الحمأة للكادميوم

تجدر الإشارة إلى أن التوقع كان مخالفاً لما حصل، حيث كان متوقعاً أن يكون التناسب عكسياً وتفسير ذلك يتناغم مع النظرية التي تقول بأن البوليمرات الخارج خلوية exocellular والتي تكون مسؤولة بدرجة كبيرة عن اصطياد الايونات المعدنية في البكتريا يتزايد إنتاجها عند طور النمو (والذي يمثل غالباً تزايد نسبةF/M) [9] .وقد لوحظ بالنسبة للرصاص سلوك مشابه للحالة وللكادميوم وان كان بمعاملات ارتباط أوطأ كما يُرى من الشكل (5).



شكل (5): تأثير الحمل العضوي على استيعاب الحمأة للرصاص

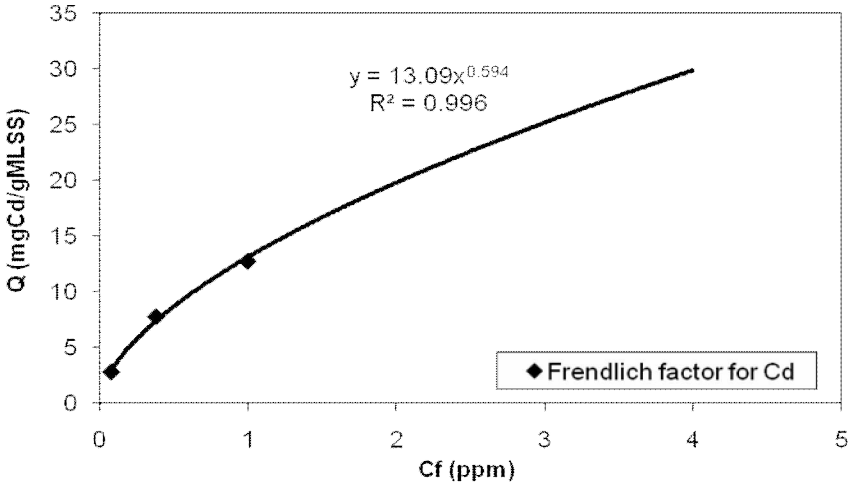
وقد يكون هناك تفسير آخر وهو أن جزيئات الغذاء تحمل معها نسبة من المعدن الموجود في المحلول ليدخل هيكل الخلية بالاصطياد و الامتزاز والامتصاص.

3- **حساب الثوابت لمعادلات فرندلج ولانكمير The Kinetics of Frendlich & Langmuir**.

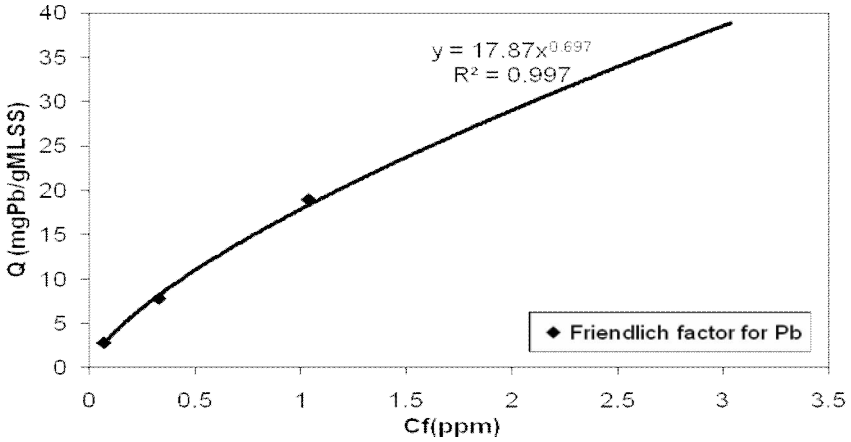
هذه الثوابت ضرورية لحساب كمية ما تستوعبه وحدات الحمأة المنشطة من المعادن الثقيلة التي يُعتاد وجودها في الفضلات القادمة (خصوصاً الصناعية)؛ وقد أشير فيما سبق إلى أن هذه الثوابت والمعاملات تعتمد بشكل كبير على ظروف التشغيل المختلفة المحيطة، لذا نجد أن هناك تغايراً كبيراً بين المعاملات التي أوجدها الباحثون السابقون. كما أن نوع المعادلة التي تحكم الحالة المدروسة قد يتغير (بالاعتماد على معامل الارتباط R^2) أي ان كلا المعادلتين تستخدمان لوصف النتائج المختبرية ، والمعادلة التي تكون ذات معامل ارتباط اكبر هي التي تُعتمد في وصف النتائج، إذ وجد [13] إن معادلة لانكمير تطبق بشكل أفضل على الحالة من معادلة فرندلج، بينما وجد آخرون [14] إن كلا المعادلتين تستخدمان لوصف الحالة وان معاملات الارتباط كانت مقاربة للواحد. وعلى أية حال فإن ذلك قد يتعلق بالتركيز ومداه والمتغيرات الاخرى ضمن الحالة المدروسة.

ثوابت فرندلج Frendlich factors

يمكن إيجاد هذه الثوابت بالاعتماد على المعادلة رقم (10) ورسم علاقة التركيز للمعدن في المحلول عند التوازن Cf إزاء سعة الامتزاز للكتلة الحية لنفس المعدن Q. واختيار أفضل خط يمر بالنقاط الناتجة. وقد كانت النتائج كما مبينة بالأشكال (6) و (7) لكل من الكادميوم والرصاص وقد لوحظ أن ثابت فرندلج K_F للكادميوم يساوي 13.09 l/g بينما للرصاص 17.8 l/g أما قيم n فقد كانت للكادميوم 1.68 وللرصاص 1.43 علما أن آخرين [13] وجدوا إن قيم n تكون اكبر للرصاص منها للكادميوم. (تجدر الاشارة الى استخدامهم اوساطا نقية من بكتريا *Pseudomonas* sp.) وقد يكون هذا سبب الاختلاف فضلا عن نوعية الغذاء المستخدم واختلاف طريقة المعالجة.

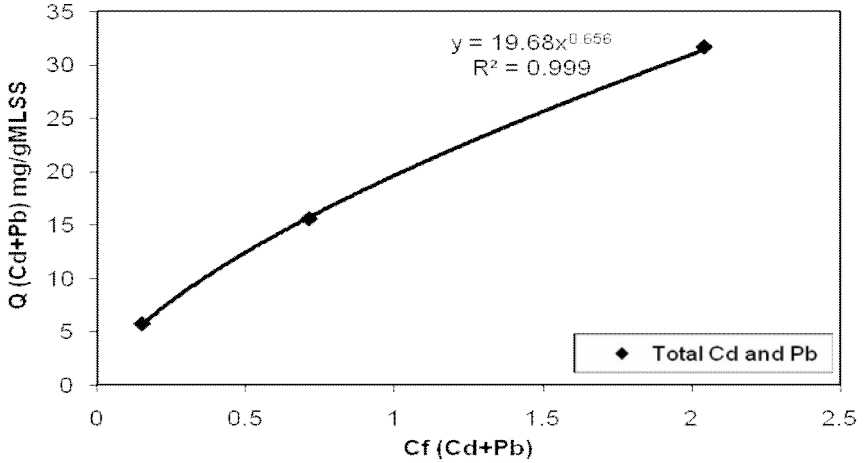


شكل(6): العلاقة بين سعة استيعاب الحمأة للكادميوم وإيجاد ثوابت فرندلج



شكل (7): العلاقة بين سعة استيعاب الحمأة للرصاص وإيجاد ثوابت فرندلج

أما حين تسليط المعدنين معا فان الوضع يختلف كما يمكن ملاحظة ذلك في الشكل (8) ونرى إن K_F=9.68 وهذا يدل على أن تسليط كل معدن على حدة يكون أسهل بالنسبة للحمأة استيعابه وقد لاحظ [14] ذلك من خلال تأثير خليط من المعادن على الكتلة الحية.



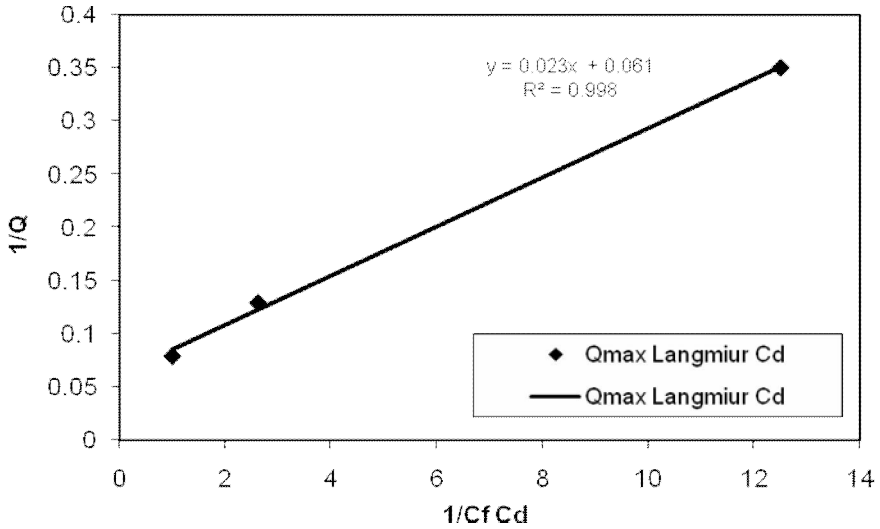
شكل (8): العلاقة بين سعة استيعاب الحمأة لخليط من الكادميوم والرصاص وإيجاد ثوابت فرندلج .

ويمكن من خلال الأشكال أعلاه متابعة عوامل الارتباط ومدى اقترابها من 1 وقبولها كمعادلة لتمثيل الحالة.

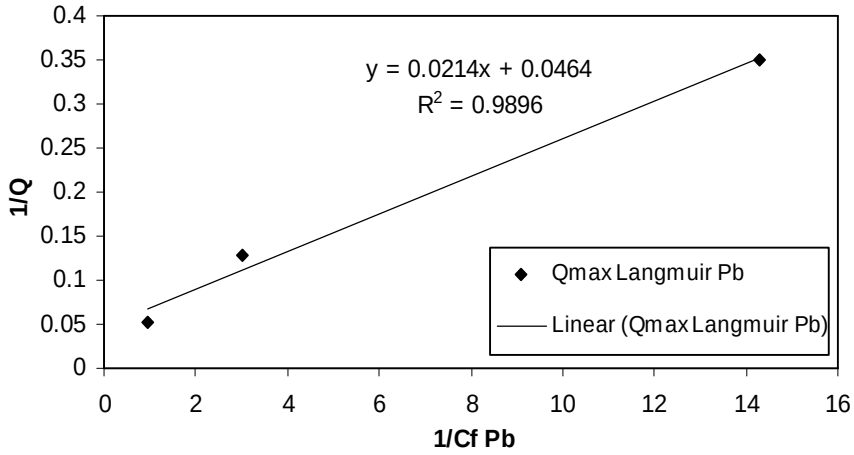
ثوابت لانكمير Langmuir factors

وضح [11] أنه لحساب عوامل لانكمير من المعادلة (5) يجب رسم Cf/Q إزاء Cf أو من رسم 1/Q إزاء 1/Cf، والميل للمستقيم الناتج يمثل قيمة K_L بينما يمثل التقاطع قيمة Q_{max} وهي قيمة سعة الامتـزاز القـصوى للحمأة أو عند السرعة القصوى.

وكما يلاحظ من الشكل (9) فان Q_{max}=16.26 للـ(Cd) وK_L = 0.023 l/g ومن الشكل(10) نجـد أن Q_{max} للرصاص =21.55ملغ رصاص/غم من الحمأة ، و K_L = 0.0214 l/g . (وقد وجـد [13] ان قيمـةQmax للـ(Cd) =103ملغ/غم وان قيمة K_L = 0.044 l/g علما انهما استخدما حمأة منشطة مجففة تمامـا وبتركيـز كادميوم أولي =100ملغ/لتر).



شكل(9): ايجاد ثوابت لانكمير للكادميوم

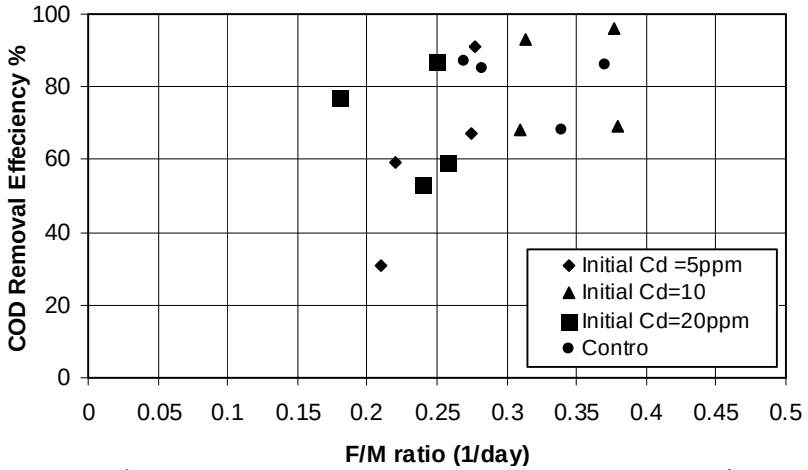


شكل (10): ايجاد ثوابت لانكمير للرصاص

4- كفاءة إزالة المواد العضوية

تعد إزالة المواد العضوية من المهام الرئيسية للوحدات البيولوجية لذا من المهم متابعة عمل الوحدة عند التعرض لجرعة من المعادن الثقيلة في الفضلات القادمة. وقد تم كما مبين في طرائق العمـل اعتمـاد حـوض مراقبـة (control) فضلاً عن الاحواض الثلاثة لمتابعة كفاءة إزالة المواد العضوية ومدى تأثرها بالمعادن الثقيلة. وفـي الواقع لم تظهر علاقة جلية تربط كفاءة الإزالة مع نسبة F/M مع تركيز المعدن الأولي في الأحواض وظهـرت العلاقة كما مبين بالشكل (11) . ويمكن القول بأن وجود المعادن الثقيلة بالتراكيز المستخدمة لم يؤثر على كفاءة الإزالة بدرجة واضحة وقد أشار لشيء من ذلك بعض الباحثين من خلال الحديث عن أن تأثر البكتريا بالمعـادن

الثقيلة لا يظهر إلا بعد فترة وقد لا يظهر (من خلال التأثير على الإنزيمات)، أو لكون المعادن الثقيلة تتعامل مع الأنسجة الخارجية للأحياء المجهرية فلا يؤثر ذلك على كفاءة إزالة المواد العضوية بشكل عام.ومن هؤلاء الباحثين [15] وقد أشارا أيضا إلى أن تنوع الأحياء المجهرية الكبير يجعل هناك فئات قليلة منها تتأثر بسمية المعدن دون أن تؤثر على النسيج الكلي للكتلة الحية وبالتالي لا يظهر تأثير سمية المعدن على كفاءة عمل الحمأة المنشطة بشكل عام (على الأقل ضمن التراكيز المستخدمة في هذه الدراسة).



شكل (11): تأثير الحمل العضوي والتركيز الاولي للكادميوم على كفاءة إزالة المواد العضوية.

تأثر نشاط الحمأة بالمعادن

يمكن مراقبة نشاط الكتلة الحية في حوض التهوية بعدة طرق ومنها حساب معدل استهلاك الأوكسجين (OUR) وكلما تزايد معدل الاستهلاك دل ذلك على زيادة نشاط الحمأة.

وفي جميع الاختبارات في هذه الدراسة كان معدل (OUR) يُظهر تزايداً بعد إضافة المعادن ، وقد أعزي ذلك إلى أن المعادن (Pb , Cd) كانت تضاف كملح نترات المعدن (نترات الكادميوم ونترات الرصاص) وهذا يؤدي إلى تزايد نشاط البكتريا الخاصة بالنترجة ليزيد استهلاك الأوكسجين، إذ أن (OUR) يحسب استهلاك الأوكسجين للغذاء الكربوني Carbonaceous substrate والنتروجيني Nitrogenous خصوصا وأنه لم تضف مادة تثبط عمل بكتريا النترجة لذا ظهر تزايد في استهلاك الأوكسجين وذلك ليس بالضرورة دليلا على نشاط البكتريا نتيجة المعادن الثقيلة.

الاستنتاجات:

يمكن من خلال ما سبق استنتاج ما يلي :

1- هناك علاقة واضحة بين نسبة F/M وسعة استيعاب الحمأة للكادميوم عند تثبيت التركيز الاولي للمعدن (5 او 10 او 20 ملغ/لتر) ؛ بينما كانت العلاقة واضحة عند تثبيت التركيز الاولي للرصاص الى حد 5 و10 ملغ/لتر واختلفت عند زيادة التركيز الى 20 ملغ/لتر.

2- لم تتأثر كفاءة ازالة المواد العضوية في وحدة الحمأة المنشطة عند تسليط أي من معدني الرصاص او الكادميوم الى حد تركيز 20ملغم/لتر .

3- يمكن استخدام معادلتي فرندلج ولانكمير في تمثيل نتائج استيعاب الحمأة للمعدنين (على الرغم من اختلاف معاملي الارتباط لكل معادلة).

التوصيات

4- دراسة زيادة التركيز الأولي لكل من الرصاص والكادميوم (الى ما يزيد على 20 ملغ/لتر) لملاحظة تأثيرها على الحمأة المنشطة.

5- اعادة اجراء الدراسة على المعادن الاخرى لاستنتاج الثوابت المختلفة الضرورية في متابعة ازالتها في الوحدات الواقعية القائمة.

المصادر

1- Oliver, B.G., and Cosgrove, E.G., "The Efficiency of Heavy Metal Removal by a Conventional Activated Sludge Treatment Plant" Water Research (G.B), 8, 869 (1974)
2- Cheng, M.H., J.W. Patterson, and R.A. Minear. (1975) (Heavy Metal Uptake by activated sludge) Jour of WPCF, 47, 362(1975).
3- Stones,T. "The fate of Nickel During the Treatment of Sewage" Jour. Inistit. Sewage purification. (1959).
4- Nelson, P.O. et al (1981) "Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process" Jour. Of WPCF, vol53, 8, 1232-1333.
5- Akgerman A and Zardkoohi M (1996), Adsorption of phenolic compounds on Fly Ash. J. Chem. Eng. Data. 41: 185-191.
6- Igwe, J. C. and Abia A.A. (2006). "A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents" African Journal of Biotechnology Vol. 5 (12), pp. 1167-1179,
7- Neufeld, R.D., (1976). "Heavy Metals Induced Deflocculation of Activated Sludge" Jour. Water Poll. Control Fed., vol 48, p1948.
8- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. Fungal biosorption- an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewater: a review. Bioresource Technolology, 1995, vol. 53, no. 3, p. 195-206.
9- Hussein, H.; Krull, R.; Abou El-Ela, S.I. and Hempel, D.C.(2001) "Interaction of the different heavy metal ions with immobilized bacterial culture degrading xenobiotic wastewater compounds". In: Conference Proceedings: International Water Association World Water Conference. (2º, 15th - 19th October, 2001, Berlin, Germany).
10- Shumate, E.S. And Strandberg, W.G. (1985). "Accumulation of metals by microbial cells". Comprehensive Biotechnology, , vol. 13, p. 235-247.
11- Muhammed, N.; Parr, J.; Smith, D.M. and Wheatley, D.A.(1998). " Adsorption of heavy metals in slow sand filters." In: proceedings of the WEDC Conference Sanitation and water for all.(24º, 1998, Islamabad, Pakistan). 1998, p. 346-349.
12- Benaissa , H., and Elouchdi, M.A., (2003). "Removal Of Cadmium Ions From Aqueous Solutions By Two Low-Cost Materials" Proceedings of Seventh International Water Technology Conference Egypt 1-3.pp 879-889.
13- Hussein ,H., Ibrahim,S. F, Kandeel, K. , Moawad, H., (2004). " Biosorption of heavy metals from waste water using Pseudomonas sp." Electronic Journal of Biotechnology, Vol. 7 No. 1, .
14- Sujarittanonta, S., and Sherrard, J.H., (1981). "Activated Sludge Nickel Toxicity Studies". Jour. Water Poll. Control Fed. Vol. 53, No8. p 1314.
15- APHA, AWWA, WEF. (2005). “Standard Methods for the Examination of water and wastewater”, 21st ed. Washington, D.C., USA.
16- Jennifer,W (2002) . " Electrowinning; New Technology for heavy metals removal from Wastewater". Washington DC. USA.
17- http://www.autismtoday.com/articles/heavymetals.html.

تم اجراء البحث في كلية الهندسة – جامعة الموصل