

إزالة الفوسفور من مياه صرف مخابراً مرفأ اللاذقية

الدكتور هيثم جناد *

سينا ساتيك **

(تاريخ الإيداع 7 / 2 / 2016. قُبل للنشر في 15 / 8 / 2016)

□ ملخص □

تهدف هذه الدراسة إلى دراسة فعالية كل من (كلوريد الحديد، الرماد، نفل القهوة) في إزالة الفوسفور من مياه صرف مخابراً مرفأ اللاذقية التي يتم تجميعها في حفرة تفتيش منفصلة، وتم إجراء تجارب مخبرية على مياه تحوي تراكيز عالية من الفوسفور سواء أكانت مياه صرف حقيقية أو محاليل عيارية من أوكسيد الفوسفور المخبري. حيث تم تجريب كلوريد الحديد عند جرعات $FeCl_3/P=(0-5)$ كمعدل وزني ليعط نسب فعالية % (70-80) بما يتوافق مع قيمة الـ pH وتم تحديد زمن إعادة تحرير الفوسفور بعد (10 - 12) ساعة من بدء الترسيب، كما تم تجريب الرماد كعامل ممتاز بجرعات $Ash/P=(2-4.5)$ كمعدل وزني لتعط نسب فعالية وصلت إلى 98% ولوحظ إعادة تحرير الفوسفور بعد 11 ساعة مع تحديد قيم الـ pH الموافقة لذلك، أما نفل القهوة فعند إضافته بجرعات $Coffee\ dreg/P=(3-10)$ كمعدل وزني حقق نسبة إزالة تتراوح % (40 - 99) وعاد للتحرر بعد 24 ساعة وبنتيجة هذه التجارب تم اقتراح الحل الأمثل من الناحية الاقتصادية بالنسبة لحالة الدراسة.

الكلمات المفتاحية : إزالة الفوسفور ، الترسيب الكيميائي ، الامتزاز ، كلوريد الحديد ، الرماد ، نفل القهوة.

* مدرس - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين ، اللاذقية ، سورية.
** طالبة دراسات عليا - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين، اللاذقية ، سورية.

Removal of phosphorus from Lattakia Port Laboratories' Waste Water

Dr. Hatham Jnad*
Sina Satic**

(Received 7 / 2 / 2016. Accepted 15 / 8 / 2016)

□ ABSTRACT □

This research aims to study the effectiveness of each (ferric chloride, ash and coffee dregs) to remove phosphorus from Lattakia Port Laboratories' waste water which is assembled in a separate sewage pit by doing laboratory experiments on water containing high concentrations of phosphorus, whether real wastewater or standard solutions of phosphorus oxide. Where it has been experimenting with ferric chloride at doses as weight average ($\text{FeCl}_3/\text{P} = (0-5)$) to give effectiveness ratios (70- 80)% with determining the value of the pH-compliant and it was noted re-releasing of phosphorus time after (10-12) hours of the start of precipitation, beside that it has been experimenting with ash as adsorpted agent at doses as weight average ($\text{Ash}/\text{P} = (2-4.5)$) to give effectiveness ratio which it had reached to 98% where it was noted re-releasing of phosphorus after 11 hours with determining the pH values of approval for that, As coffee dregs when added in doses ($\text{Coffee dreg}/\text{P} = 3-10$) as weight average, it fulfilled proportion removal (40 - 99) % and phosphorus re-released after 24 hours. The outcome of these experiments was to propose the most appropriate economic solution in the case of study.

Keywords: phosphorus removal, chemical precipitation, adsorption, ferric chloride, ash, coffee dregs.

*Professor - Environmental Engineering Department - Faculty of Civil Engineering -Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Postgraduate student - Environmental Engineering Department - Faculty of Civil Engineering - Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة :

تتشابه مخابر التحليل بشكل عام وتختلف تبعاً لوظيفتها وتعتبر المخابر المركزية في مرفأ اللاذقية مديرية ذات طابع فني وتتولى إجراء التحاليل والاختبارات (الفيزيائية - الكيميائية - الميكانيكية - والبيولوجية) وكل ما يلزم للعينات المستوردة والمصدرة عن طريق مرفأ اللاذقية.

تحتاج المخابر بشكل أساسي للمياه النقية من أجل عمليات الخلط والمزج والتمديد وتحضير المحاليل العيارية [1]. أما مياه صرف المخابر فهي المياه الناجمة عن الأغراض المعاشية والعمل التجريبي والتي قد تكون حاوية على نفايات كيميائية ونفايات كيميائية خطرة [2].

خلال العمل اليومي تكون مياه صرف المخابر عادة مكونة من محاليل مائية و pH من 6 إلى 8 ويجب ألا تحتوي على معادن ثقيلة وللتخلص منها يجب تحقيق الحدود والمعايير والتي تكون عادة معطاة كما في حالات مياه الصرف الصحي [3]، في مخابر مرفأ اللاذقية يتم فصل المياه الناجمة عن العمل التجريبي وعمليات التنظيف في حفرة تفتيش مستقلة ذات أبعاد (3*3.5*5) m في حين لوحظ في مياه الصرف الداخلة إليها تراكيز عالية من الفوسفور لأنه يوجد بشكل كبير في المنتجات المنزلية مثل صابون غسل الصحون والمنظفات وكذلك في مياه الشرب والأسمدة والعديد من المنتجات الأخرى [4] بالإضافة إلى المواد الكيميائية المستخدمة في حالة المخابر مثل حمض الفوسفور، خماسي أوكسيد الفوسفور،.... والمواد الكيميائية الحاوية على الفوسفور بشكل جزئي. أما المصادر الصناعية والتجارية والمؤسسية متغيرة بشكل عالي [5] وهذا ما ينطبق على مخابر مرفأ اللاذقية، وتم دراسة طرائق إزالته في هذا البحث عن طريق الترسيب الكيميائي و الامتزاز بإضافة كلوريد الحديد، الرماد، وتفل القهوة (كمحاكاة لظروف حفرة التجميع). الفوسفور هو المسبب الأساسي للتشبع الغذائي [6]، وإن أكثر الأملاح المستخدمة لإزالة الفوسفور هي أملاح الحديد وخاصة كلوريد الحديد ($FeCl_3$) نظراً لفعاليتها العالية عن طريق الترسيب الكيميائي و الامتزاز حيث ينتج ندف قابلة للترسيب بشكل جيد خلال فترة من الزمن [7]. عند إضافة كلوريد الحديد إلى المياه فإنه يتم بشكل سريع نتيجة انحلاليتها العالية وبشكل عام يتفاعل الحديد الثلاثي مع الفوسفات ليشكل راسب $FePO_4$ وبالإضافة لأن الأيونات المعدنية الفائضة والمطلوبة لتشكيل راسب فوسفات الحديد يمكن أن تشكل راسب مع أيون الهيدروكسيل (OH^-) لتشكيل هيدروكسيد الحديد الذي يلعب دوراً كعامل ممتز للفوسفات المنحلة [8] وإن الدور الأهم في فعالية الإزالة هو لجرعة كلوريد الحديد المضافة والتي لا يمكن حسابها تبعاً لتركيز الفوسفور وتتبع عوامل عدة لذلك تحديدها يتم تجريبياً تبعاً لحالة الدراسة ولكن بشكل عام وحسب الدراسات السابقة توصي بأن تكون $Fe/P = 1:1$ كمعدل مولي و $Fe/P = 1.8:1$ كمعدل وزني من Fe أما بالنسبة لـ $FeCl_3$ كمعدل وزني فيجب أن يكون $FeCl_3/p = 5.2:1$ [9-11]، وقد تم تحديد قيمة الـ pH المثلى من أجل تحقيق نسبة الإزالة الأفضل عند هذه الجرعة بالمجال (8-6) [12] كما أن قيم الـ pH من أجل كلوريد الحديد تتراوح (4-9) وهذا المجال الواسع يعزى إلى الصفات والخصائص المختلفة لمياه الصرف المستخدمة [7] ويزداد تأثيره على إزالة الفوسفور عند معدلات إضافة أعلى. ولقد لوحظ استمرار انخفاض الفوسفور لعدة أيام بعد انقطاع إضافة الجرعة وتم افتراض أن ذلك عائد إلى تراكم راسب هيدروكسيد الحديد في كتلة الحمأة مؤدياً إلى إزالته عبر تبادل أيوني بين أيونات الفوسفات وأيونات الهيدروكسيد أي أن البنية المعدنية لهيدرات الحديد تميل إلى أن تؤثر على كيمياء الفوسفور كما تظهره جرعة الحديد/فوسفور [9] [13].

أما بالنسبة للرماد فيتم استخدام هذه الطريقة من أجل الحصول على طريقة معالجة لمياه الصرف بسيطة وغير مكلفة من الناحية الاقتصادية وخاصة من أجل التطبيقات الصغيرة حيث تكون الطرق البيولوجية والكيميائية غير

ملائمة، يحوي الرماد على أكاسيد معدنية مختلفة تساهم في إزالة الفوسفور عن طريق البلورة بالإضافة إلى الامتزاز على سطح الرماد والذي يتعلق بعوامل عدة كتركيز الفوسفور الداخل و قيمة الـ pH وجرعة الممتز فزيادة التركيز الأولي يتطلب زيادة الجرعة ويقل تأثير الـ pH مع زيادة الجرعة حيث تزداد فعالية الإزالة لزيادة السطح الكلي المتوفر لجزيئات الممتز وكلما زاد زمن التماس زادت نسبة الإزالة حتى تصل بالقرب من نقطة الإشباع حيث تتناقص بشكل تدريجي من نقطة الإشباع كما أن التراكيز الابتدائية العالية للغاية ستعطي تركيز متبق عال مرتبط بالتركيز الابتدائي ومعدل إزالة الفوسفور يعتمد على نوعية الرماد حيث يمكن تحقيق الإزالة المستمرة للفوسفور مع بعض أنواع الرماد [14 - 16].

أهمية البحث وأهدافه:

تعد المياه الناتجة عن مخابر مرفأ اللاذقية ملوثة بشكل كبير بالفوسفور الناجم بشكل أساسي عن عمليات التنظيف وطبيعة العمل المخبري وبالتالي يجب معالجتها ويهدف هذا البحث إلى دراسة فعالية (كلوريد الحديد ، الرماد ، نفل القهوة) في تخفيض الفوسفور الكلي من خلال إجراء تجارب مخبرية من أجل تقييم فعالية التقنية المطبقة وملاءمتها للاستخدام واستنتاج إمكانية الاستفادة منها في محطات معالجة مياه الصرف الصحي أو في مخابر مشابهة، وتم تجريب استخدام نفل القهوة في إزالة الفوسفور من أجل اقتراح الحل الاقتصادي المناسب واستخدام عامل ممتز غير مكلف اقتصادياً حيث أن نفل القهوة يتواجد بشكل مستمر في مياه صرف مخابر اللاذقية المجمعة في حفرة التفتيش بدون تهوية.

طرائق البحث ومواده :

مياه صرف مخابر مرفأ اللاذقية الناجمة عن مغاسل العمل التجريبي وعمليات التنظيف اليومية يتم فصلها وتجميعها في حفرة تفتيش منفصلة بأبعاد (3*3.5*5)m، ويقاس تركيز الفوسفور في الوسط الداخل إلى حفرة التجميع (مياه خام من المغاسل قبل دخولها للحفرة) في فترات زمنية مختلفة ومن مغاسل مختلفة ضمن مخابر مرفأ اللاذقية كانت النتائج التالية الموضحة في الجدول (1).

الجدول رقم (1) تراكيز الفوسفور المقاسة في المياه الخام الخارجة من مغاسل المخابر إلى الحفرة.

تركيز الفوسفور gr/l	التاريخ (شهر/عام)
عينة (1) = 3.094	2014/3
عينة (2) = 3.11	
عينة (3) = 2.84	2014/10
عينة (4) = 2.817	
عينة (5) = 2.862	
عينة (6) = 1.253	2014/12
عينة (7) = 1.315	
عينة (8) = 2.782	2015/1
عينة (9) = 2.833	

ثم تم قياس مواصفات مياه صرف المخابرة المتجمعة في الطبقة الصافية العليا في حفرة التفتيش المنفصلة بعد فترة زمنية طويلة من توقف التصريف إليها وعمليات التمديد وذلك خلال عام 2015 (شهر كانون الثاني حتى شهر حزيران بمعدل عينة كل شهر) فكانت القيم تتراوح ضمن المجالات الموضحة في الجدول (2) وجميع البارامترات المقاسة هي ضمن الحدود المسموحة [17-18].

الجدول (2) مواصفات مياه الصرف في الطبقة الصافية العليا المتجمعة في حفرة التجميع في مخابرة مرفأ اللاذقية خلال (كانون الثاني-حزيران) عام 2015 .

المؤشر	الرمز	الوحدة	القيمة
الرقم الهيدروجيني	pH	-	7-7.52
درجة الحرارة	temperature	C°	24 - 25
الايوكسجين الحيوي المستهلك	BOD ₅	mg/l	5-20
الايوكسجين الكيميائي المستهلك	COD	mg/l	25-100
الزيوت والشحوم	Oil and grease	معدنية	ND
		عضوية	ND
المواد الصلبة المنحلة الكلية	Total Dissolved solids (T.D.S)	mg/l	690 - 770
العكارة	Turbidity	N.T.U	20-85
الفوسفور الكلي	TP	mg/l	40 - 300
النيتروجين الكلي	TN	mg/l	15 - 19.7
الفلوريد	Fluoride F ⁻	mg/l	0.7-015
العدد الإجمالي للعصيات القولونية	Total count of E-coli	Colony/100ml	2000-3000
جراثيم الايشيريشياكولي	Escherichia coli	Colony/100ml	240-300
كادميوم	Cadmium (Cd)	mg/l	0.002 - 0.003
الزئبق	Mercury (Hg)	mg/l	ND
النحاس	Copper (Cu)	mg/l	0.01 - 0.03
الرصاص	Lead (Pb)	mg/l	ND
الكور الحر المتبقي	Free Residual Chloride	mg/l	0.4 - 0.44

تجارب الإزالة للفوسفور : تم قياس الفوسفور بالاعتماد على الطريقة اللونية لقياس الفوسفور على جهاز السبيكتروفوتومتر [19-21]. حيث سيتم إزالة الفوسفور من خلال الترسيب الكيميائي أو الامتزاز عن طريق إضافة: 1- كلوريد الحديد FeCl₃ وتم إضافته كمعدل وزني FeCl₃/P الذي يعمل على إزالة الفوسفور بالترسيب الكيميائي عند الجرعات الأقل وبالترسيب الكيميائي والامتزاز بواسطة هيدروكسيد الحديد المتشكل في حال الجرعات الأعلى، وتمت إضافة كلوريد الحديد المخبري إلى المياه حيث كان:

زمن الخلط السريع: 30 ثانية، عدد الدورات: 250 دورة
 زمن الخلط البطيء: 15 دقيقة، عدد الدورات: 10 دورات . وبعد عملية التحريك تركت المياه لتترسب مع الزمن في أوعية مفتوحة.

- 2- الرماد : الرماد ناتج عن حرق فحم الخشب ويتم إضافته بعد تجفيفه في فرن درجة حرارته $C^{\circ} (5 \pm 110)$ كمعدل وزني Ash/P والذي يعمل على إزالة الفوسفور بواسطة امتزازه على سطح جزيئاته وعند الإضافة تم تحريك الرماد مع المياه وبعد ذلك تركت المياه لتترسب مع الزمن في أوعية مفتوحة.
- 3- تفل القهوة (كحاكاة لظروف حفرة التجميع) ويتم إضافته بعد تجفيفه في فرن درجة حرارته $C^{\circ} (5 \pm 110)$ وتمت إضافته كمعدل وزني Coffee dreg/P الذي يعمل على إزالة الفوسفور بواسطة الامتزاز، وعند الإضافة تم تحريك تفل القهوة مع المياه وبعد ذلك تركت المياه لتترسب مع الزمن في أوعية مفتوحة.
- خطة العمل التجريبي الخاصة بكلوريد الحديد :

الجدول رقم (3) خطة العمل التجريبي لإزالة الفوسفور بإضافة كلوريد الحديد

رقم التجربة	تاريخ التجربة	تركيز الفوسفور الداخلى gr/l	جرعة $FeCl_3/P$	منشأ الفوسفور
1	2014/11/4	2.84	0.6	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
2	2014/11/4	2.84	1.3	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
3	2014/11/16	2.82	2.2	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
4	2014/11/4	2.84	2.6	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
5	2015/6/2	2.14	3	محلول عياري محضر من P_2O_5
6	2015/6/2	1.00	5	محلول عياري محضر من P_2O_5

خطة العمل التجريبي الخاصة بالرماد :

الجدول رقم (4) خطة العمل التجريبي لإزالة الفوسفور بإضافة الرماد

رقم التجربة	تاريخ التجربة	تركيز الفوسفور الداخلى gr/l	جرعة الرماد Ash/P	منشأ الفوسفور
1	2014/11/9	2.84	2.5	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
2	2014/11/17	2.82	4.5	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
3	2015/4/27	2.14	2	محلول عياري محضر من P_2O_5
4	2015/5/11	1.00	2	محلول عياري محضر من P_2O_5
5	2015/5/18	6.00	4.5	محلول عياري محضر من P_2O_5

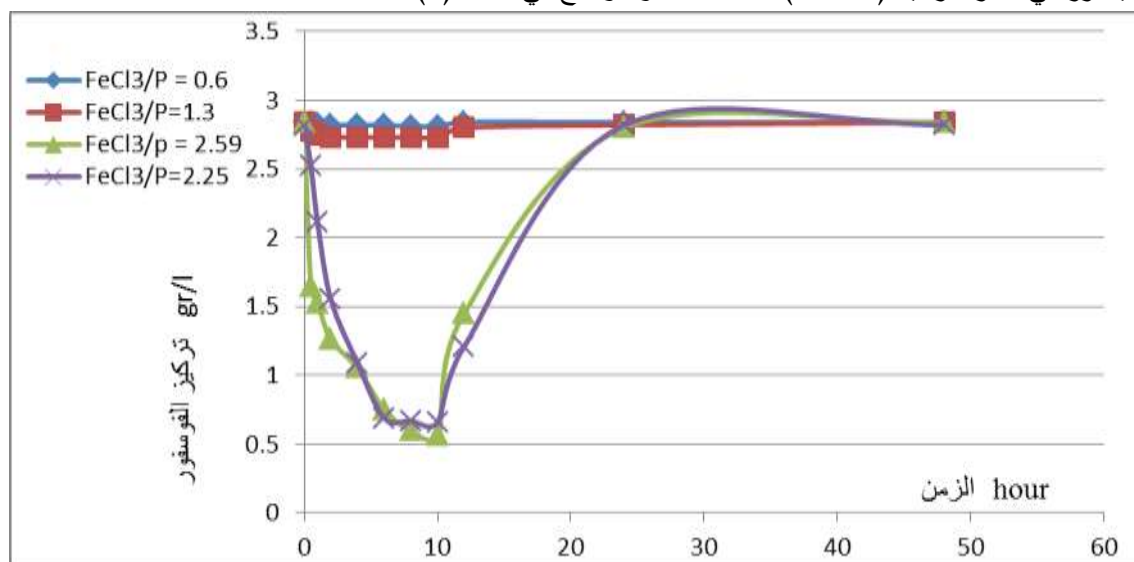
خطة العمل التجريبي الخاصة بتفل القهوة :

الجدول رقم (5) تجارب إزالة الفوسفور بإضافة تفل القهوة

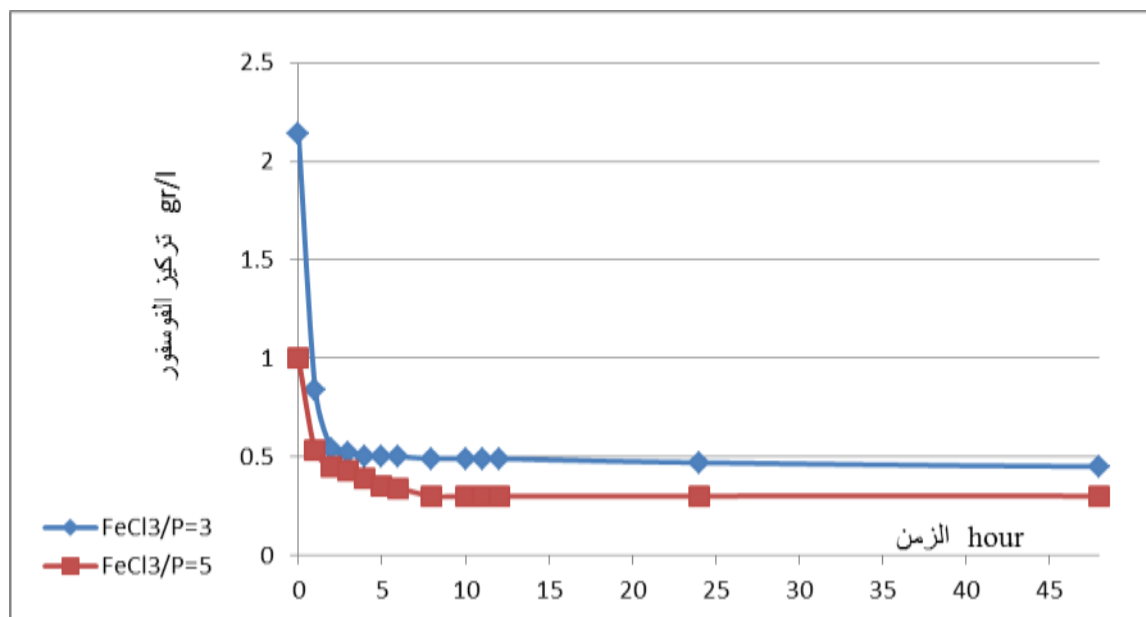
رقم التجربة	تاريخ التجربة	تركيز الفوسفور الداخلى gr/l	جرعة تفل القهوة Coffee dreg/P	منشأ الفوسفور
1	2015/6/17	0.96	10	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
2	2015/7/21	1.30	4.5	مياه صرف خام من مغاسل المخابر
3	2015/7/21	1.50	3	مياه صرف خام من مغاسل المخابر

النتائج والمناقشة:

عند تركيز فوسفور 2.84 gr/l عند إضافة كلوريد الحديد بجرعة $FeCl_3/P = 0.6$ فإن قيمة الفوسفور ثابتة مع الزمن تقريباً حيث أعطت فعالية حوالي 1%، وعند جرعة $FeCl_3/P = 1.3$ فإن تركيز الفوسفور ينخفض مع الزمن بنسبة إزالة 3.8% وهي نسبة منخفضة جداً مما يدل على أن هاتين الجرعتين من كلوريد الحديد غير فعاليتين، وعند جرعة $FeCl_3/P = 2.6$ مع التحريك البطيء فنلاحظ انخفاض تركيز الفوسفور بعد 10 ساعات ليصل إلى 0.56 gr/l محققاً نسبة إزالة حوالي 80% وهي نسبة عالية نسبياً كما نلاحظ بدء إعادة تحرر الفوسفور في الفترة الزمنية (10-12) ساعة، وعند تركيز فوسفور 2.82 gr/l وجرعة كلوريد حديد $FeCl_3/P = 2.2$ فنلاحظ من هذه التجربة انخفاض تركيز الفوسفور بعد 10 ساعات ليصل إلى 0.66 gr/l محققاً نسبة إزالة حوالي 76.5%، ونلاحظ أن الفوسفور يتحرر في الفترة الزمنية (10-12) ساعة كما هو موضح في الشكل (1).

الشكل (1) انخفاض تركيز الفوسفور عند جرعة $FeCl_3/P = 0.6, 1.3, 2.59, 2.25$

عند تركيز 2.14 gr/l محضر من أوكسيد الفوسفور المخبري وجرعة $FeCl_3/P = 3$ فيحقق نسبة إزالة 78.9% وعند تركيز فوسفور 1 gr/l مع جرعة $FeCl_3/P = 5$ حقق نسبة إزالة 70% بعد مرور 48 ساعة من الترسيب ونلاحظ عدم عودة الفوسفور للتحرر عند هاتين الجرعتين ويستمر بالانخفاض حتى بعد مرور أسبوع كما هو موضح في الشكل (2).



الشكل (2) انخفاض تركيز الفوسفور المحضّر من أكسيد الفوسفور المخبري عند جرعة 3 , 5 $FeCl_3/P$

دراسة تأثير الـ pH :

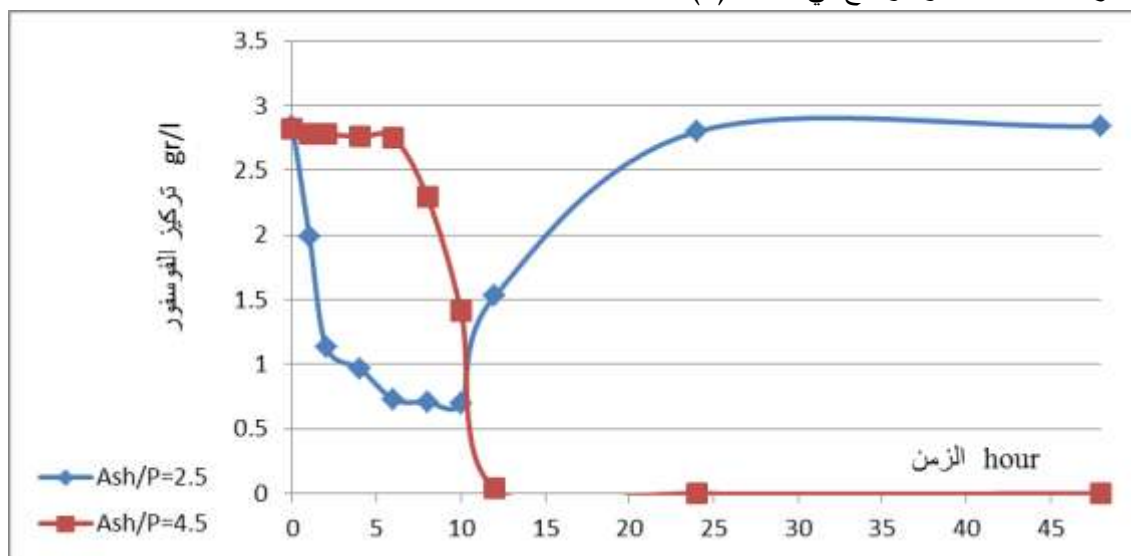
عند إضافة كلوريد الحديد تتخفّض قيمة الـ pH بشكل خفيف ثمّ تزداد مع الزمن. وحقق كلوريد الحديد قيمة أعلى للفعالية عند $pH=8.28$ ، وعند زيادة جرعة كلويد الحديد يجب أن تزداد الفعالية ولكن انخفاض أو ارتفاع قيمة الـ pH أدى إلى انخفاض فعالية كلوريد الحديد في إزالة الفوسفور ولا يلعب الـ pH دوراً في إعادة تحرر الفوسفور وإنما يعتمد بشكل أساسي على جرعة كلوريد الحديد كما هو موضح في الجدول (6).

الجدول (6) تغيير قيم الـ pH مع الزمن عند إضافة كلوريد الحديد

رقم التجربة	نسبة الإزالة %	قيمة الـ pH	
		قبل إضافة كلوريد الحديد	بعد إضافة كلوريد الحديد
1	1	5.84	6.48
2	3.8	5.8	7.06
3	80	5.79	8.28
4	76.5	6.5	9.05
5	78.9	1.7	1.31
6	70	1.25	0.93

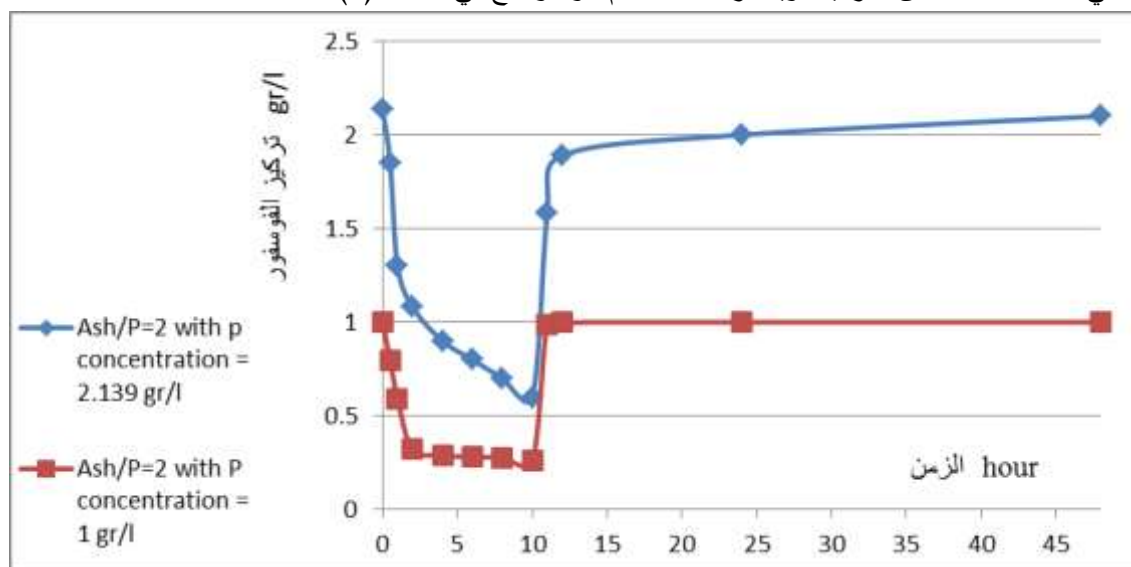
- وعند إضافة الرماد عند تركيز فوسفور 2.84 gr/l وجرعة رماد 2.5 نلاحظ أن إضافة الرماد أدت إلى انخفاض الفوسفور بنسبة إزالة وصلت إلى حوالي 75% بعد مرور 10 ساعات من الترسيب ليعود ويتحرر بعد 11 ساعة من الترسيب أما عند تركيز فوسفور 2.82 gr/l و جرعة رماد 4.5 فنلاحظ انخفاض الفوسفور بعد مرور 12 ساعة ليعط نسبة إزالة وصلت إلى 98.5% وكما أنه لم يعد ليتحرر وهذا الانخفاض بتركيز الفوسفور لا يتحقق خلال

الساعات الأولى من الترسيب حيث بقي ثابتاً تقريباً خلال الساعات الستة الأولى وانخفض بشكل عال بعد مرور 24 ساعة ليستقر بعد ذلك كما هو موضح في الشكل (3).



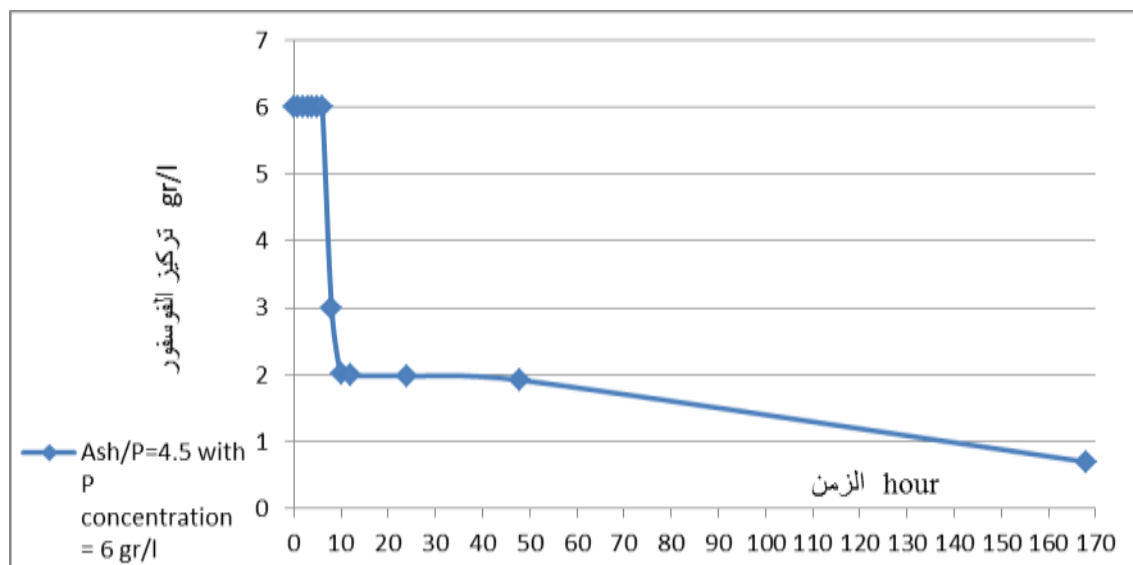
الشكل (3) انخفاض تركيز الفوسفور عند إضافة الرماد بجرعة 2.5 , 4.5 Ash/P

أما عند إضافة الرماد بجرعة Ash/P = 2 عند تركيزين مختلفين للفوسفور 1 gr/l , 2.14 على التوالي نلاحظ انخفاض تركيز الفوسفور ليعط فعالية إزالة تبلغ 74% , 72% على التوالي وعودة تحرر الفوسفور بشكل جزئي أو كلي بعد 11 ساعة من الترسيب ويستقر بعد ذلك كما هو موضح في الشكل (4).



الشكل (4) انخفاض تركيز الفوسفور بجرعة Ash/P = 2 عند تركيز 2.139 , 1 gr/l

عند زيادة تركيز الفوسفور إلى 6 gr/l وجرعة رماد Ash/P = 4.5 فإنه خلال الساعات الأولى لا يحدث أي تغيير ويبدأ بالانخفاض بعد 6 ساعات تقريبا ليحقق نسبة إزالة تبلغ 66.5% بعد 10 ساعات من الترسيب ويستمر بالانخفاض ليعط نسبة إزالة بعد أسبوع تبلغ 87% كما هو موضح في الشكل (5).



الشكل (5) انخفاض الفوسفور بتركيز 6 gr/l عند جرعة Ash/P = 4.5

دراسة تأثير الـ pH :

عند إضافة الرماد تزداد قيمة الـ pH وتزداد قيمة الفعالية بزيادة قيمة الـ pH عند انخفاضه تقل الفعالية حيث حقق الرماد أعلى قيمة للفعالية عند $pH = 10.42$. ولا يلعب الـ pH دوراً في إعادة تحرير الفوسفور وإنما يستمر الرماد بامتزاز الفوسفور على سطحه مع الزمن مما يدل على أن الجرعة هي العامل الأساسي في ذلك. الجدول رقم (7) تغير قيم الـ pH مع الزمن عند إضافة الرماد.

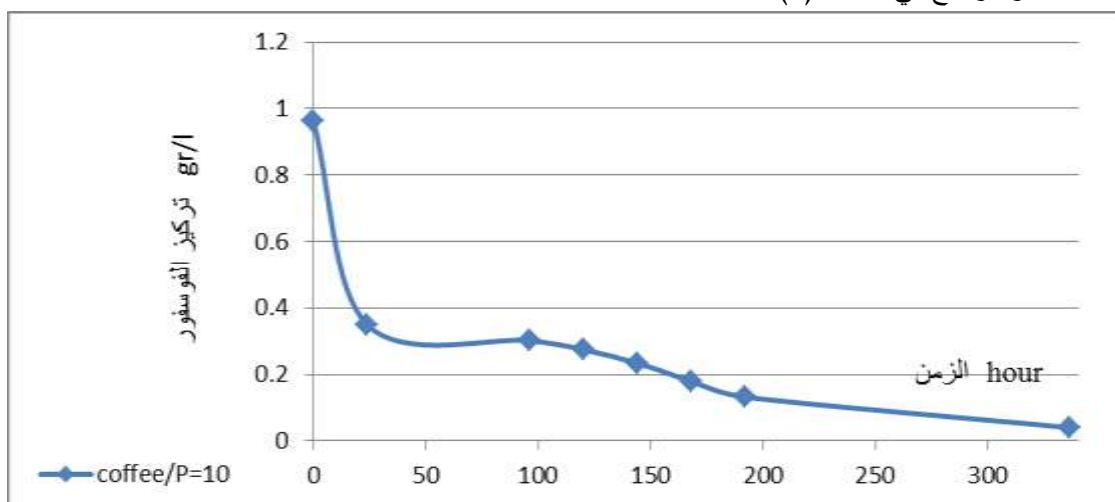
رقم التجربة	نسبة الإزالة %	قيمة الـ pH		
		قبل إضافة الرماد	بعد إضافة الرماد	بعد 24 ساعة من الترسيب
1	75	6	6.25	9.08
2	98.5	6.2	6.43	10.42
3	72	1.22	1.76	2.83
4	74	1.72	3.7	6.4
5	66.5	0.71	2.45	5.85

- أما الظروف المطبقة في التجارب التالية تحاكي الظروف التي تخضع لها حفرة التجميع إلى حد ما من أجل تفسير انخفاض الفوسفور ضمن حفرة التجميع بعد دخول مياه الصرف إليها بتركيز عالية من الفوسفور. بالرجوع إلى الجدولين (1) و(2) لوحظ انخفاض قيمة الفوسفور الكلي من قيم عالية جداً (3110-1253 mg/l) كحد أقصى إلى (300-40) mg/l تحت الشروط المعرضة لها (بدون تهوية، وجود تقل القهوة كعامل ممتاز) أي أن انخفاض قيمة الفوسفور تابعة لجرعة تقل القهوة ووتيرة العمل المتباينة حيث بلغت ذروتها في عام 2014 مما يترتب عليه من زيادة في وتيرة العمل التجريبي واستهلاك المنظفات بشكل كبير وأيضاً تبعاً لطبيعة العينات الواردة لتكاد تكون معدومة في عام 2015 وتخصيص مغاسل جديدة لعمليات التنظيف التي تتم في المخبر مما أدى لخضوع الحفرة تقريباً إلى شروط ثابتة وترك المياه لتترسب وفق هذه الشروط.

في تاريخ 2014/12/12 : تم أخذ عينة من مياه المغاسل واقتصرت فقط على المياه الناجمة عن عمليات التنظيف ولم تحتو على مياه ناجمة عن العمل المخبري والتجريبي وكان حجم العينة 10 لتر والتي تحوي على (مسحوق غسيل، ماء جافيل، سائل جلي، تفل قهوة بما يعادل 6.944 gr/l) وكان تركيز الفوسفور 1.284 gr/l أي أن جرعة تفل القهوة الموجودة $Coffee\ dreg/P = 5.4$ وتُركت هذه العينة لتترسب في وعاء مفتوح لمدة 2 يوم (48 ساعة) حيث انخفض تركيز الفوسفور إلى 0.0085 gr/l أي أن نسبة الإزالة بلغت حوالي 99%. وأخذ عينة أخرى (عينة شاهد) لا تحتو على تفل القهوة و كان تركيز الفوسفور 1250 gr/l وتُركت هذه العينة لتترسب في وعاء مفتوح لمدة 2 يوم (48 ساعة) وتم قياس تركيز الفوسفور الذي بقي ثابتاً ولم ينخفض. ومنه انخفاض تركيز الفوسفور ضمن حفرة التجميع ناجم عن الامتزاز بسبب وجود تفل القهوة عند هذه الجرعة.

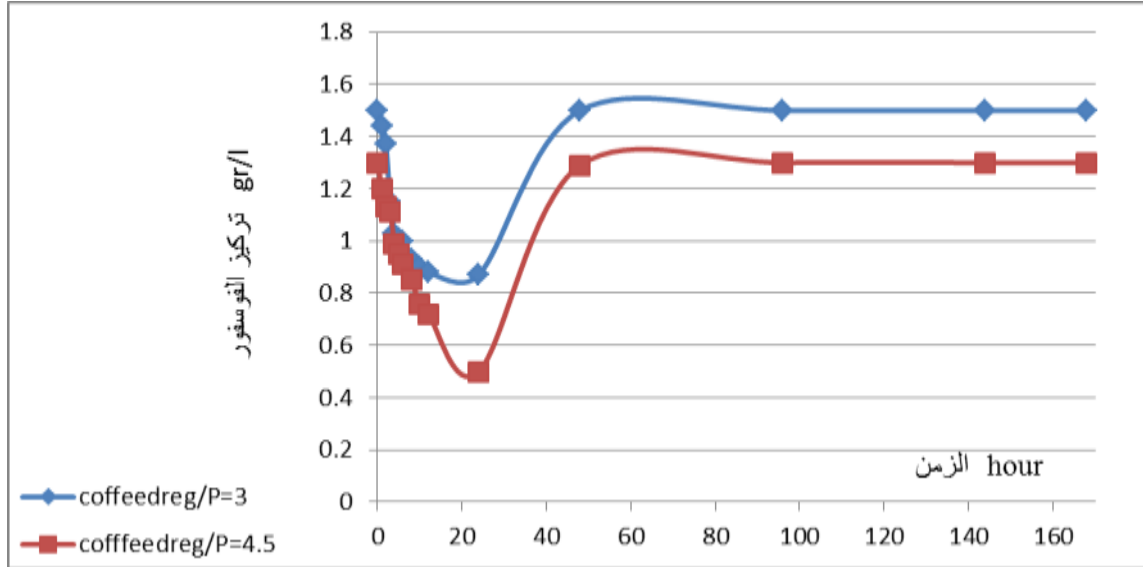
ولذلك تم إجراء التجارب التالية:

تم أخذ عينة مياه مغاسل وكان تركيز الفوسفور 0.964 gr/l و جرعة تفل قهوة $Coffee\ dreg/P = 10$ حيث لعب الترسيب بدون تهوية دوراً فعالاً في إزالة الفوسفور ليعطي فعالية بعد 24 ساعة تبلغ 63.8 % وبعد الترسيب لزمان أطول أعطى فعالية تبلغ 95.85% وذلك بعد 2 اسبوع (336 ساعة) وعدم عودة تحرر الفوسفور عند هذه الجرعة كما هو موضح في الشكل (6).

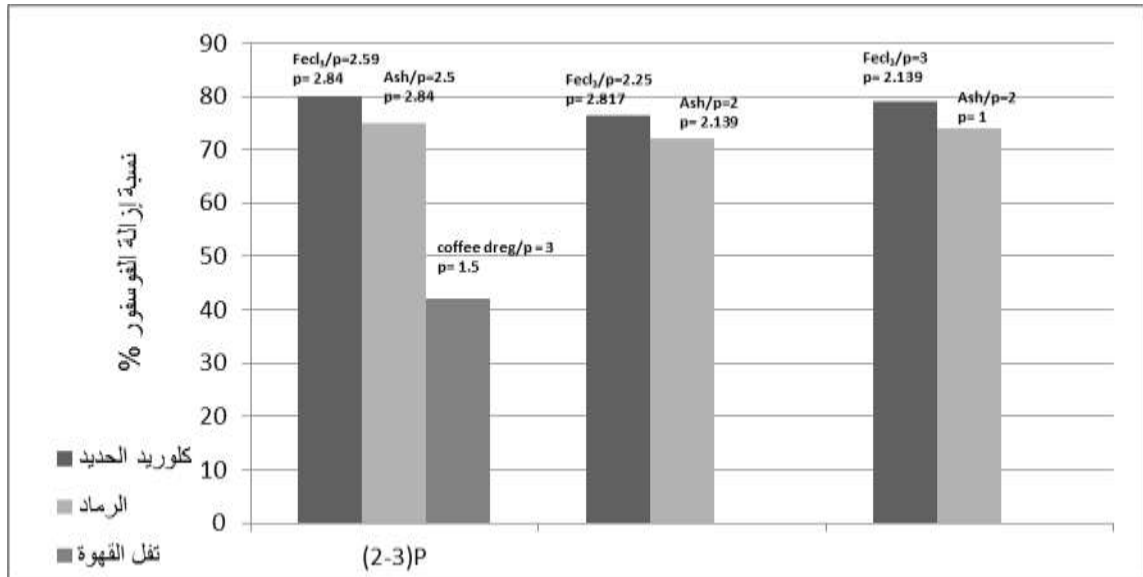


الشكل (6) انخفاض تركيز الفوسفور عند جرعة تفل القهوة $Coffee\ dreg/P = 10$

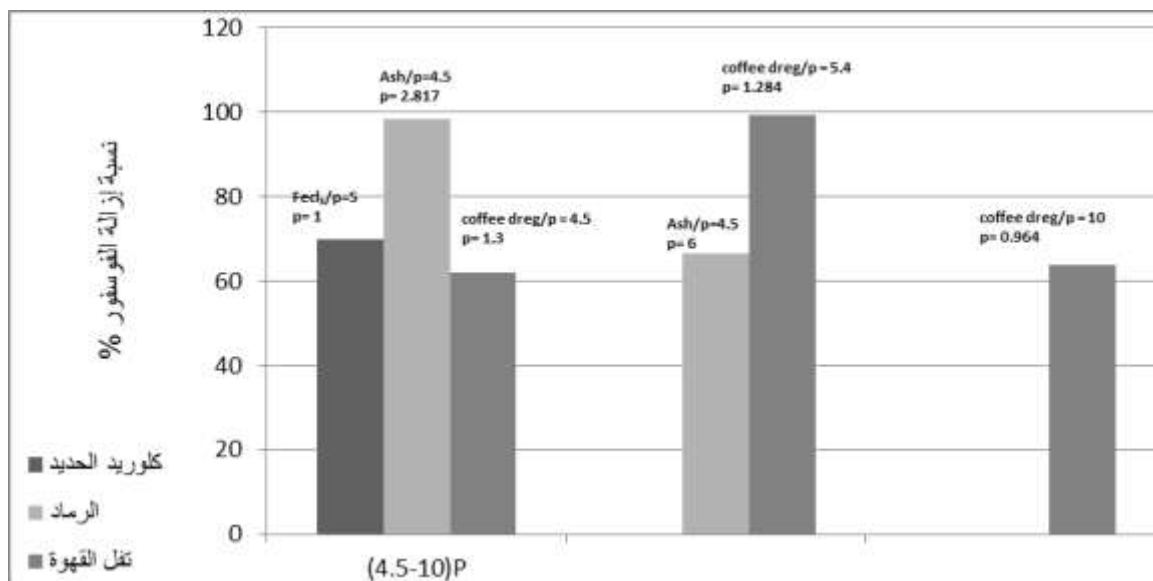
عند جرعة تفل قهوة $Coffee\ dreg/P = 4.5$ وتركيز فوسفور 1.3gr/l نلاحظ انخفاض تركيز الفوسفور محققاً نسبة إزالة تبلغ حوالي 61% وعند جرعة تفل قهوة $Coffee\ dreg/P = 3$ وتركيز فوسفور 1.5 gr/l فنلاحظ انخفاضه محققاً نسبة إزالة تبلغ حوالي 42% وذلك بعد 24 ساعة من الترسيب ليعود ليتحرر ويستقر بعد ذلك كما هو موضح في الشكل رقم (7).



الشكل (7) انخفاض تركيز الفوسفور عند جرعة تفل القهوة 3 , 4.5 Coffe dreg/P =



الشكل (8) المقارنة بين فاعلية كلوريد الحديد والرماد وتفل القهوة في إزالة الفوسفور عند جرعات (2-3) وتراكيز فوسفور 1-2.84 gr/l.



الشكل (9) المقارنة بين فاعلية كلوريد الحديد والرماد وتفل القهوة في إزالة الفوسفور عند جرعات (10 - 4.5) وتركيز فوسفور 6 gr/l - 0.964.

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات :

- إضافة كلوريد الحديد بجرعات $FeCl_3/P = 2-3$ يعطي فعالية أعلى عندما تقترب قيمة الـ pH من 8 وزمن المكوث ≥ 10 ساعة.
- تزداد نسبة إزالة الفوسفور بزيادة جرعة كلوريد الحديد وتحتاج إلى زمن مكوث أطول من أجل تحقيق فعالية أكبر حيث أن الفوسفور لا يعود للتححر وإنما يستمر بالانخفاض وزمن المكوث ≤ 168 ساعة .
- يعود الفوسفور للتححر بعد 11 ساعة من إضافة الرماد بجرعات $Ash/P = 2-3$ حيث تتوقف قدرة الرماد على الامتزاز مع الزمن ويصل لنقطة الإشباع وزمن المكوث يجب أن يكون ≥ 11 ساعة .
- تزداد نسبة إزالة الفوسفور بزيادة جرعة الرماد حيث أن الفوسفور لا يعود للتححر ولكنه لا ينخفض خلال الساعات الأولى من الترسيب بل يحتاج إلى زمن أطول ويحقق نسبة إزالة للفوسفور تصل إلى 100% تقريباً عند قيمة pH فوق 10 والمرتبطة بزيادة جرعة الرماد ويكون زمن المكوث ≤ 168 ساعة .
- إن إضافة تفل القهوة بجرعة أقل من $Coffeedreg/P = 5$ يحقق نسبة إزالة للفوسفور تتراوح (40 - 60) % بعد 24 ساعة من الترسيب ثم ليعود ليتحرر أي أن زمن المكوث ≥ 24 ساعة .
- يعمل تفل القهوة على امتزاز الفوسفور على سطحه وتزداد نسبة إزالة الفوسفور بزيادة جرعة تفل القهوة وإضافته بجرعة أكبر من $Coffeedreg/P = 5$ يحقق نسبة إزالة 99 % ولا يعود للتححر يستمر بالانخفاض مع الزمن ويحتاج لزمن أطول قد يصل إلى 2 أسبوع .
- يتشابه كلوريد الحديد والرماد في سلوك إزالة الفوسفور عند الجرعات المنخفضة حيث كانت نسب الفعالية متقاربة جداً بما يتفق مع قيمة الـ pH ولكن عند الجرعات العالية فإن الرماد يعطي فعالية عالية جداً مخفضاً الفوسفور إلى تراكيز معدومة تقريباً بما يشابه سلوك تفل القهوة عند جرعاته العالية ولكن زمن المكوث الذي يحتاجه تفل القهوة يكون أطول.

التوصيات:

- دراسة العوامل المؤثرة على إعادة تحرر الفوسفور وخاصة دور الـ pH عند الجرعات المنخفضة من كلوريد الحديد والرماد .

- بعد تحليل نتائج التجارب فإن الحل المناسب من الناحية التقنية والاقتصادية لمخابر مرفأ اللاذقية أنه يمكن الاستفادة من حفرة التجميع المستخدمة في المخابر و نظراً أنه لا يمكن التحكم بجرعة تفل القهوة المتواجدة بشكل تلقائي في مياه الصرف فإنه يمكن تقسيم الحفرة إلى قسمين حيث يتم في القسم الأول عملية ترقيد وترسيب يتم فيها التخلص من جزء من الفوسفور الداخل نتيجة الامتزاز والترسيب بدون تهوية وهذا القسم يلعب دور خزان توازن بشكل أساسي ثم تنتقل المياه إلى الجزء الثاني حيث يمكن إضافة كلوريد الحديد مع التحريك أو الرماد وذلك بجرعات يمكن اختيارها تبعاً لزمن المكوث المطلوب وفق التجارب السابقة ، أما الحمأة (الرواسب الناتجة) الناتجة يمكن الاستفادة منها كسماد عضوي.

- تم اقتراح الحل المناسب لحالة الدراسة هذه (مخابر مرفأ اللاذقية) ولكن هذه التقنيات المستخدمة (إضافة كلوريد الحديد، الرماد، تفل القهوة) في إزالة الفوسفور من مياه صرف مخابر مرفأ اللاذقية يمكن الاستفادة منها والبناء عليها في دراسات مشابهة سواء أكانت في محطات الصرف الصحي أو في مخابر مشابهة.

المراجع :

- 1- LARSON, S., *Waste Water Laboratory Quality Assurance Program Guidelines* , Permits & Compliance Section, Wastewater Engineering , Bureau , 2010 : 1-56 .
- 2- Panreac, *General catalogue* , Panreac Quimica S. A. , Barcelona , Spain, 2001:1-1152 .
- 3- Vanderbilt Environmental Health and Safety, *Laboratory Guide for Managing Chemical Waste and Safety* , Vanderbilt University , Nashville, Tennessee , 2003:1-17.
- 4- DEVRIES IV, R., *Ferric Chloride in Wastewater Treatment* , Carthage College , Kenosha, WI, 2011:1-25.
- 5- SEDLAK , R., *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice* , NY , United states , 1991: 1-240.
- 6- BRESTCHER , U., *The Basics of Chemical Phosphorus Elimination with Iron and Aluminum* , Chem. Eng. , Uznach , 2005:1-5.
- 7- STRILESKEI , M., *Phosphorus Removal from EBPR Sludge Dewatering Liquors Using Lanthanum Chloride, Aluminum Sulfate and Ferric Chloride* , University of Nevada, Las Vegas, USA, 2013: 1-74.
- 8 - KANG , Z., *An Iron-Facilitated Chemical and Biological Process for Phosphorus Removal and Recovery During Wastewater Treatment* , Department of Civil Engineering ,The University of Hong Kong , 2013 : 1-101
- 9- SMITH , S ., *Tertiary Phosphorus Removal* , WERF , U.S.A , 2009 : 1-19.
- 10- TOMARO , D., *Introduction to Phosphorus Removal Study Guide* , Wisconsin Department of Natural Resources , Madison , 2009: 1-36.
- 11- MACHNICKA ,A. and MROWIEC, B. , *Biological Release of Phosphates From Sewage Sludge after Chemical precipitates* , University of Bielsko-Biala, Institute of Environmental Protection and Engineering, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland , 29-36

12- SCHROEDER, M., *A Study of Chemical Phosphorus Removal at Four Sewage Treatment Plants*, university of Wisconsin, Madison, 1988 : 1-261 .

13- Haas , D. , *The Use of Simultaneous Chemical Precipitation in Modified Activated Sludge Systems Exhibiting Biological Excess Phosphate Removal* , Department of Civil Engineering, University of Cape Town, South Africa , 2000 : 440 - 451 .

14 - MIKENDOVA , B., *Phosphorus Removal from Water Using Fly Ash and Modified Fly Ash* , Department of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava, Vol. 4 , 2010 : 22-31

15- VISMITHA , R.R., *Removal Phosphate from Waste water Using Low-cost Adsorbents* , International Journal of Engineering Inventions India , Vol. 1 , issue 7 , 2012 : 44-50.

16- YAMADA , K., *Removal of Phosphate from aqueous solutions by crystallization using coal fly ash* , International ash utilization symposium , center for applied energy research , University Of Kentucky , paper#7 , 2001 : 1-6.

17- م.ق.س 3474 ، 2009 ، المياه المعالجة المسموح بصرفها إلى البيئة المائية ، هيئة المواصفات

والمقاييس العربية السورية ، دمشق ، سورية.

18- م.ق.س ، 2013 ، الحدود القصوى لتراكيز المؤشرات المسموح بصرفها إلى البيئة المائية ، هيئة

المواصفات والمقاييس العربية السورية ، دمشق ، سورية.

19 - محمد، عصام، *الكيمياء البيئية* ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية، 2007 :

95-92.

20- الخالد، يحيى ، *الموجز في طرق تحليل المنظفات والصابون ومواد التجميل* ، دمشق، سورية، الطبعة

الأولى 2010 : 71-77.

21- م.ق.س 781 ، 185 ، المنظفات الاصطناعية المنزلية مساحيق الغسيل عالية الرغوة ، تعيين المحتوى

من الفوسفات ، هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية ، دمشق ، سورية.