معالجة ماء نفايات مصانع إنتاج الدوائر الإلكترونية المطبوعة

مثيل ضايف حميد
قسم الهندسة الكيمياوية – كلية الهندسة – جامعة بغداد - العراق

الخلاصة

يحوي ماء نفايات مصانع إنتاج الدوائر الإلكترونية المطبوعة على أيونات النيكل، الرصاص، القصدير، البلاد يوم، النحاس، وبتراكيز عالية نسبيا بالإضافة إلى الأيونات السالبة المصاحبة لها والتي لا يسمح بطرحها إلى النهر مباشرة .

تشير النتائج إلى إن استخدام منظومة التبادل الايوني المتكونة من عمودين حيث يحوي العمود الأول على راتنج تبادل الأيونات الموجبة الحامضي القوي بصيغة (H)، والعمود الثاني يحوي راتنج تبادل الأيونات السالبة القاعدي القوي بصيغة (OH) والتي يمكن من خلالها التخلص من كافة الأيونات الموجبة والسالبة في ماء النفايات حيث أمكن الحصول على ماء لايوني يمكن الاستفادة منه في المصنع. أظهرت النتائج إن الظروف المثلى لامرار ماء النفايات كانت: درجة الحرارة (25 م°)، الأس الهيدروجيني (pH) للعمودين الأول والثاني (4 و8) على التوالي، معدل الجريان (2.5 حجم طبقة/ ساعة).

المقدمة

إن توفر المبادلات الايونية بصورة تجارية في الوقت الحاضر والتي لها سعة وقوة تحمل عاليتين بالإضافة للصفات الجانبية المتعددة أخذت في الاتساع في الصناعات وفي الاستعمالات الأكاديمية إلى الحد الذي اصبح فيه مصطلح المبادل الايوني يشير إلى وحدة تشغيلية[1].

استخدمت المبادلات الايونية في إنتاج الماء اليسر(soft water) والماء اللايوني (deionized water)[2]. منذ عام 1945 ، بدات تطبيقات المبادلات الايونية تزداد في الصناعات الصيدلية مثل فصل وتنقية الحوامض الامينية المتحللة من البروتينات[4,3] ، وكذلك في تنقية البروتينات[5].كما استخدمت المبادلات الايونية في استرداد العناصر الثمينة كالذهب[6]، والبلاتين والفضة والبلاديوم[7] من الخامات نظرا لامكانية هذه العناصر لتكوين مركبات معقدة سالبة وموجبة تتيح امكانية التبادل الايوني. ايضا استخدمت المبادلات الايونية بصورة ناجحة في استيراد العنصر مثل المغنيسيوم، الزنك، النحاس والكروم من مخلفات مصانع إنتاج الحرير الصناعي ومخلفات الطلاء الكهربائي وفي استيراد المغنيسيوم من ماء البحر وكذلك في فصل الزركونيوم عن الهافنيوم[10,9,8]. ومن الاستخدامات الأخرى، تنقية النفايات المائية قبل طرحها إلى الانهار ومنها ازالة ايونات السيانيد والكروم ذات المية العالية. ايضا استخدمت المبادلات الايونية في المجال التحليلي لتعيين كميات ونسب العناصر اضافة إلى امكانية استخدامها في عمليات تقليل حجوم محاليل العناصر. ومن الاستخدامات المهمة الأخرى للمبادلات الايونية هي ازالة ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم من المحلول الملحي المستخدم في خلايا التحليل الكهربائي لإنتاج غاز الكلور[11].

المواد الكيمياوية

١. حامض الهيدروكلوريك (HCl): استخدم حامض الهيدروكلوريك بتركيز (30%) والمنتج في الشركة العامة للصناعات الكيمياوية/ الفرات الاوسط.

٢. محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH): استخدم محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (30%) والمنتج في الشركة العامة للصناعات الكيمياوية/ الفرات الاوسط.

٣. راتنج تبادل الايونات الموجبة الحامضي القوي (Strongly Acidic Cation Exchanger) نوع (Dowex HCR-S 50x8).

٤. راتنج تبادل الايونات السالبة القاعدي القوي (Strongly Basic Anion Exchanger) نوع (Lewatit MP-600).

٥. نورة (CaO).

الأجهزة والمعدات المستخدمة والقياسات

١. اعمدة زجاجية بابعاد (2.5x 65 cm) مصنعة محليا.

٢. مضخات نبضية (Dosing Pumps) بسعة (2.7 لتر/ساعة).

٣. انابيب من مادة التلفون (PTFE) لمناقلة المحاليل.

٤. صمامات ثنائية وثلاثية من مادة التلفون (PTFE) للسيطرة على الغلق والفتح والتحويل من عمود إلى آخر ومن الخزانات إلى اعمدة التبادل الايوني.

٥. خزانات بلاستيكية بسعات مختلفة استخدمت اخزن وتعديل المحاليل.

٦. جهاز قياس الاس الهيدروجيني (Titroprocessor 686) سويسري الصنع يستخدم لقياس الاس الهيدروجيني (pH) للمحاليل.

٧. جهاز امتصاص الطيف الذري (Atomic absorption) والمستخدم لقياس تركيز الايونات الداخلة والخارجة.

طريقة العمل

الشكل رقم (1) يمثل مخطط مبسط للمنظومة الريادية والمعدات المستخدمة حيث تجرى العمليات بالتسلسل وكالآتي:

١.تهيئة المبادلات الايونية:

يعبا العمودان (C_1) و(C_2) بمبادل الايونات الموجبة الحامضي القوي ومبادل الايونات السالبة القاعدي القوي على التوالي (المنقوعان بالماء اللايوني سلفا) بحجم طبقة (Bed Volume) مقدارها ثلثي حجم العمود (علما ان حجم طبقة يعني حجم طبقة المبادل المعبا في العمود) مع ضمان التجانس التام للراتنج اثناء عملية التعبئة وعدم وجود فقاعات هوائية بين حبيباته وذلك للحصول على تعبئة ذات كفاءة عالية.

٢.الغسل العكسي (Back Washing) – جدول (1):

تغسل المبادلات الايونية في العمودين (C_1) و(C_2) من الاسفل للاعلى بمعدل جريان (4) حجم طبقة/ساعة لفترة زمنية (10) دقيقة باستخدام الماء الصناعي لضمان التخلص من المواد الغريبة الممكن تواجدها فوق سطح المبادلات وكذلك بين حبيباتها. يستفاد من هذه العملية في تغيير ترتيب حبيبات المبادل الايوني داخل اعمدة التبادل الايوني (Uniformity).

٣.مرحلة التنشيط (Regeneration):

أ. تنشيط مبادل الأيونات الموجبة – جدول (1)

أولا: امرار محلول الحامض: يمرر محلول بتركيز(4% HCl) من ال خزان (T_4) على العمود (C_1) من الأعلى إلى الأسفل وبمعدل جريان (4) حجم طبقة/ ساعة لمدة (30) دقيقة.

ثانيا: عملية الغسل

١. الغسل البطئ (Slow Rinse):

يمرر الماء الصناعي على العمود (C_1) من الأعلى إلى الأسفل بمعدل جريان (4) حجم طبقة/ساعة ولمدة (15) دقيقة.

٢.الغسل السريع (Quick rinse):

يمرر الماء الصناعي على العمود (C_1) من الاعلى إلى الاسفل بمعدل جريان (8) حجم طبقة/ساعة ولمدة (30) دقيقة.

ب. تنشيط مبادل الأيونات السالبة: جدول (2)

أولا: إمرار محلول القاعدة

يمرر محلول (4% NaOH) من الخزان (T_7) على العمود (C_2) من الاعلى إلى الاسفل بمعدل جريان (4) حجم طبقة/ساعة لمدة (30) دقيقة.

١. الغسل البطئ (Slow rinse):

يمرر الماء الصناعي على العمود (C_1) من الاعلى إلى الاسفل اولا ومن ثم على العمود (C_2) من الاعلى إلى الاسفل بمعدل جريان (4) حجم طبقة/ساعة لمدة (15) دقيقة.

٢. الغسل السريع (Quick rinse):

يمرر الماء الصناعي على العمود (C_1) من الاعلى إلى الاسفل اولا ومن ثم على العمود (C_2) من الاعلى إلى الاسفل بمعدل جريان طبقة/ساعة لمدة (30) دقيقة.

٤.مرحلة امرار ماء النفايات

يمرر ماء النفايات من الخزان (T_2) على العمود (C_1) ومن ثم على العمود (C_2) من الاعلى إلى الاسفل (مواصفات الماء الداخل موضحة في الجدول 1) وبمعدل جريان (10) حجم طبقة/ساعة لحين استنزاف المبادلات الايونية لسعتها التبادلية.

النتائج والمناقشة

يحتوي ماء النفايات على ايونات النيكل، ارصاص، القصدير، البلاديوم، النحاس وبتراكيز متفاوتة، حيث ان اكثرها تركيزا هو ايون النحاس اذ يتراوح تركيزه من (4) إلى (10) جزء بالمليون، وهذا التركيز يعتبر عالي نسبيا وغير مسموح بطرحه إلى النهر مباشرة الجدول (3) يوضح تراكيز الايونات اعلاه في ماء النفايات قبل وبعد الامرار على منظومة التبادل الايوني. لقد تمالعمل على المسلك التكنولوجي الذي تطرقنا إليه انفا لغرض التخلص من الايونات المذكورة بطريقة اقتصادية وبمواد متوفرة محليا وبتكنولوجيا مبسطة، حيث يمكن بعدها استغلال ماء النفايات في إنتاج الماء اللايوني بدلا من طرحه إلى النهر. ايضا امكن الاستفادة من هذا المسلك التكنولوجي في استرداد الايونات الغالية الثمن من ماء النفايات وذلك بعد فصلها وتنقيتها بالطرق التحليلية المعروفة. وفي حالة عدم الحاجة إلى هذه الايونات يتم التخلص منها عن طريق ترسيبها على شكل هيدروكسيدات وذلك باضافة محلول النورة (هيدروكسيد الكالسيوم) من الخزان (T_9).

بعد امرار ماء النفايات بكمية (150) حجم طبقة تقريبا واستنزاف المبادلات الايونية لسعتها التبادلية ومعرفة ذلك من خلال تحليل الماء الخارج من العمود (C_2)، يتم ايقاف المنظومة عن العمل وتجري العمليات التالية:

١.يمرر محلول حامض (HCl) بتركيز (4%) من الخزان (T_4) على العمود (C_1) من الاعلى إلى الاسفل وبحجم (1) حجم طبقة، حيث يستلم المحلول من اسفل العمود (C_1) في حاويات بلاستيكية. يتضح من اعلاه بان الايونات الموجبة الموجودة في ماء النفايات سوف تتجمع على مبادل الايونات الموجبة عند امرار (150) حجم طبقة منه، حيث يتم انتزاعها بسهولة وذلك بامرار (1) حجم طبقة فقط من محلول الحامض. ان المحلول النازل سوف يحوي على تركيز عالي من الايونات الموجبة (جدول 4)، والذي يمكن الاستفادة منه لاحقا بعد معاملته بطرق خاصة.

٢.يستمر امرار محلول الحامض وبنفس الكميات المذكورة في الجزء العملي من عملية تنشيط مبادل الايونات الموجبة، حيث ترمى المحاليل الخارجة من العمود (C_2) إلى المجاري.

٣.تكون عملية الغسل البطئ والسريع ويتم التوقف عن الغسل عندما يصبح الاس الهيدروجيني للماء الخارج من العمود (C_1) مقداره (pH=5)، حيث يجمع الماء الحامضي الناتج من عملية الغسل اعلاه في خزان الجمع (T_5) لغرض تعديل تركيزه في الخزان (T_4) إلى (4%) بواسطة الحامض المركز من الخزان (T_3)، حيث يستخدم قي عملية التنشيط مرة أخرى.

٤.تتم عملية التنشيط كتلك المذكورة في الجزء العملي ولكن عمليات الغسل تتم باستخدام الماء الحامضي (Decationized Water) أي الماء الخارج من العمود (C_1)، لان عملية الغسل بالماء الصناعي

سوف تؤدي إلى تكون رواسب غير ذائبة من هيدروكسيدات العناصر فوق وبين طبقات المبادل الايوني (هنا يمكن ان يتم الغسل بالماء اللاايوني ولكن بدلا من هدره في عمليات الغسل يمكن الاستفادة منه في عمليات أخرى اكثر فائدة للمعمل). تستمر عمليات الغسل كما ذكر اعلاه، وعندما يصبح الاس الهيدروجيني للماء الخارج من العمود(C_2) مقداره (pH=8)، يتم إيقاف عملية الغسل. يجمع الماء القاعدي الناتج من عمليات الغسل في الخزان (T_8) لغرض تعديل تركيزه في الخزان (T_7) إلى (4%) بواسطة محلول القاعدة المركز من الخزان (T_6)، حيث يتم استخدامه في عملية التنشيط اللاحقة.

بعد الاطلاع على التجارب أعلاه نلاحظ إن أول خطوة هي عملية الغسل العكسي. إن هذه العملية مهمة للتخلص من الأطيان والرواسب الأخرى فوق وبين طبقات المبادلات الايونية بالإضافة إلى التخلص من القنوات (Channeling) التي تتكون بين طبقات المبادلات أثناء عملية امرار ماء النفايات لإنتاج الماء اللاايوني، حيث تساعد هذه العملية في ترتيب حبيبات المبادلات الايونية على شكل طبقات منتظمة. كذلك يلاحظ من خلال عمليات الغسل (البطئ والسريع)، بعد امرار محلول الحامض والقاعدة عند التنشيط، بان عملية الغسل البطئ تاتي اولا وذلك لغرض التخلص من اثار الحامض اوالقاعدة الموجودة بين حبيبات المبادلات الايونية، بعدها يستخدم الغسل السريع لغرض دفع المحاليل للتجلص من اثارها. ايضا يمكن الملاحظة بان عملية غسل مبادل الايونات السالبة تكون بواسطة الماء الخارج من عمود مبادل الايونات الموجبة أي الماء الحامضي وذلك لمنع تكون الهيدروكسيدات التي قد تتولد نتيجة لاتحاد بعض الايونات الموجبة مع ايونات الهيدروكسيل فيما لو استخدم الماء الصناعي، هذا بالإضافة إلى المساعدة في التخلص من اثار القاعدة بصورة سريعة.

اما في حالة عدم الحاجة إلى المحاليل التي تم جمعها في الحاويات البلاستيكية، يتم تحويلها إلى حوض الترسيب (P) لغرض ترسيب الايونات باستخدام النورة (CaO)، حيث ينخفض تركيز الايونات الموجودة إلى اقل من (0.5) جزء بالمليون، وبذلك يمكن طرح المحلول إلى النهر (الجدول4). تتم عملية اضافة النورة بطريقتين، اما على شكل مادة صلبة مباشرة إلى حوض الترسيب (P) أو عن طريق تحضير محلول $Ca(OH)_2$ في الخزان (T_9) من خلال اضافة النورة الصلبة والماء في الخزان اعلاه مع التحريك المستمر ومن ثم يضخ المحلول إلى حوض الترسيب. تكون عملية اضافة النورة إلى حوض الترسيب بصورة تتابعية مع التحريك المستمر والكفوء مع قياس الاس الهيدروجيني لمحلول حوض الترسيب بعد كل عملية اضافة ويتم التوقف عن الاضافة عندما يصبح الاس الهيدروجيني (pH=10.5). يترك المحلول بعدها لمدة ساعة ونصف تقريبا لضمان حصول عملية التركيد للمواد المترسبة، بعدها يسحب المحلول الرائق ويضخ إلى النهر. ان المواد المترسبة يمكن ازالتها بين فترة واخرى بعملية القشط وتعتمد على حجم الرواسب التي يمكن تحديدها عينيا.

المصادر

1. Brown, J. and Ray, N. J.; Ion exchange in water purification; Ion exchange technology, edited by Naden and Streat, Ellis Horwood Ltd., England, 1984.
2. Arden, T. V.; Water purification by ion exchange, Butter worth, London, 1968.
3. Kunin, R., and Mayers, R. J.; Ion exchange resins, Wiley, N. Y., 1950.
4. Kunin, R., and Mayers, R. J.; discussion farady soc., 1949, No. 7,114.
5. Ion exchange chromatography, Principles and Methods, Handbooks, Pharmacia fine chemicals AB, Uppsala, 1980.
6. Green, B.R., and Hancock, R.D., Hydrometallurgy, 1981, 6,353.
7. Grote, M., Wigge, P., Kettrup, A. and Fresenius, A., Anal. Chem., 310, (1982), 369.
8. Kraus, K.A., and Moore, G.E., J. Am. Chem. Soc., 1949, 71,3263.
9. Kunin, R., and Winters, J.C., Colloid Symposium, Army Chemical Center, June 1974.
10. Nachod, F.C., Ion Exchange, Academic Press, N.Y., 1949.
11. Wolff, J.J., Ion Exchange Purification of feed brine for chloro-alkali electrolysis cells. The role of Duolite ES467, Oslo Symp. 1982, Ion Exchange Solvent Extr., London: Society of Chemical Industry, IV/62- IV/74, 1982.

جدول (1):الظروف التشغيلية لعملية تنشيط مبادل الايونات الموجبة

العملية	سرعة الجريان	المحلول	الوقت	الكمية
الغسل العكسي	4 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	10 دقيقة	1.5 حجم طبقة
التنشيط	4 حجم طبقة/ساعة	4% HCl	30 دقيقة	2 حجم طبقة
الغسل البطئ	4 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	15 دقيقة	1 حجم طبقة
الغسل السريع	8 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	30 دقيقة	4 حجم طبقة

جدول (2): الظروف التشغيلية لعملية تنشيط مبادل الأيونات السالبة

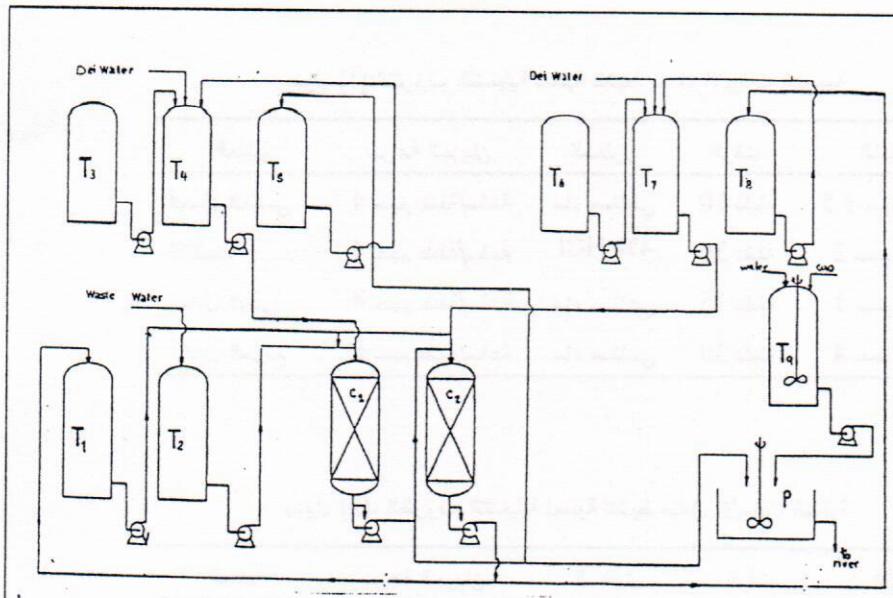
العملية	سرعة الجريان	المحلول	الوقت	الكمية
الغسل العكسي	4 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	10 دقيقة	1.5 حجم طبقة
التنشيط	4 حجم طبقة/ساعة	4% NaOH	30 دقيقة	2 حجم طبقة
الغسل البطيء	4 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	15 دقيقة	1 حجم طبقة
الغسل السريع	8 حجم طبقة/ساعة	ماء صناعي	30 دقيقة	4 حجم طبقة

جدول(3): يمثل تركيز الايونات الموجبة قبل وبعد الامرار على مبادل الايونات الموجبة

الايون	التركيز قبل الامرار على مبادل الايونات الموجبة	التركيز بعد الامرار على مبادل الايونات الموجبة
Cu	4 جزء بالمليون	اقل من 0.001
Ni	0.06 جزء بالمليون	أقل من 0.001
Pb	0.12 جزء بالمليون	أقل من 0.001
Sn	5 جزء بالمليون	أقل من 0.001

جدول(4): يمثل تركيز الأيونات الموجبة بعد امرار 4 حجم طبقة من حامض HCl وبعد إضافة النورة

الايون	التركيز قبل امرار 1 حجم طبقة من حامض HCl	التركيز بعد اضافة النورة
Cu	110 جزء بالمليون	0.43
Ni	2.38 جزء بالمليون	---
Pb	2.26 جزء بالليون	---
Sn	7.03 جزء بالمليون	---



No.	Sym-bole	Equipment
1	C_1	Cation Exchange Resin Column
2	C_2	Anion Exchange Resin Column
3	T_1	Deionized Water S.T
4	T_2	Waste Water S.T
5	T_3	Conc. HCl S.T
6	T_4	1 mole/liter HCl Solution S.T
7	T_5	Acidic Water S.T
8	T_6	Conc. NaOH S.T
9	T_7	1 mole/lite NaOH Solution S.T
10	T_8	Alkaline Water S.T
11	T_9	$Ca(OH)_2$ S.T
12	P	Sedimentation Tank

S.T = Storage Tank

شكل (١) مخطط مبسط للمنظومة الريادية والمعدات المستخدمة