عملي مقرر الكيمياء البيئية

القسم : الكيمياء

السنة :الثالثة كيمياء بحتة

والسنة : الرابعة كيمياء تطبيقية

منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

عملي مقرر الكيمياء البيئية

الدكتور
محمد ماجد الصباغ
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتور
فرانسوا قره بيت
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتورة
نجد موسى
مدرسة في قسم الكيمياء

جامعة دمشق


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفهرس
INDEX

الفصل الأول		
	لمحة عامة: تقانات معالجة المياه General sight: Water treatment processes	9
الفصل الثاني		
	لمحة عامة: مؤشرات تلوث المياه بالمركّبات العضوية General sight: Organic pollution parameters of water	19
الفصل الثالث: التجارب العملية		
الباب الأول: كيمياء الماء		
التجربة الأولى	دراسة كيمياء الماء Study of the Chemistry of water	27
الباب الثاني: تقانات معالجة المياه		
التجربة الثانية	تقانات معالجة المياه (1): التبادل الشاردي والتناضح العكسي Ion Exchange and Reverse Osmosis	49
التجربة الثالثة	تقانات معالجة المياه (2): دراسة فعالية عملية الامتزاز على سطح الكربون المنشّط في معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصبغة Adsorption process	75
التجربة الرابعة	تقانات معالجة المياه (3): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التفكيك الحفزي الضوئي المؤكسد Photocatalytic oxidation process	89
التجربة الخامسة	تقانات معالجة المياه (4): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التخثير الكيميائي والتندّف Chemical coagulation and flocculation processes	105

التجربة السادسة	تقانات معالجة المياه (5): معالجة مياه الدباغات العادمة بتقانة التخثير والتعويم الكهربائي Electrocoagulation and electroflocculation processes	125
الباب الثالث: انبعاثات الملوثات الغازية		
التجربة السابعة	انبعاثات الملوثات الغازية (1): تحديد تركيز الغازات الحمضية ومعالجتها وتحديد السعة المؤكسدة للهواء Acidic gases & their treatment methods, atmosphere oxidant capacity	151
التجربة الثامنة	انبعاثات الملوثات الغازية (2): تحديد تركيز غازات أكاسيد الآزوت وطرائق معالجتها Determination of nitrogen oxides in air & their treatment methods	161
الباب الرابع: كيمياء التربة		
التجربة التاسعة	دراسة كيمياء التربة Study of the Chemistry of soil	173

مـــقـــدمـــة

أنشئ مخبر كيمياء البيئة في قسم الكيمياء –كلية العلوم بجامعة دمشق بدءاً من العام الدراسي 2003/2002 ليلبي متطلبات الخطة الدراسية الجديدة لطلاب السنة الثالثة فرع الكيمياء البحتة، وطلاب السنة الرابعة فرع الكيمياء التطبيقية.

يهتم عملي مقرر كيمياء البيئة بعناصرها الرئيسة من ماء وهواء وتربة، ويتألف من مجموعة تجارب تسلط الضوء على كيمياء هذه العناصر، وتتطرق إلى دراسة بعض أهم الطرائق المتبعة في معالجة تلوثها وذلك من خلال مجموعة أجهزة صُنعت لهذا الغرض.

صُممت التجارب بشكل تؤمن للطلاب مخرجات تعليمية مستهدفة تغطي احتياجات الصناعة وتلبي تطلعات مراكز البحوث المختلفة، فقد زودت كل مجموعة من التجارب ذات الصلة بمقدمة نظرية معروضة بشكل منهجي وبحثي توجه الطالب بحثياً في هذا النوع من العلم كما زودت كل تجربة بطريقة عمل مفصلة وبصور توضيحية للأجهزة المستخدمة لهذا الغرض.

يوجد في نهاية كل تجربة نموذج للتقرير الذي يتوجب على الطالب إعداده في نهاية العمل بما فيها الأوراق لزوم الرسم البياني وبذلك تبقى النتائج داخل الكتاب بمثابة مرجع تساعد الطالب لاحقاً في عمله. تمثل تجارب هذا المخبر تطبيقاً جيداً لما تعلمه الطلاب في مقررات الكيمياء التحليلية و التحليل الآلي ورُبطت بشكل جيد بمقررات الصناعات من خلال التطبيق على معالجات لبعض أنواع المياه العادمة الناتجة عن عمليات صناعية كالدباغة والصباغة.

وإذ نقدم عملنا هذا لكل المهتمين بالبيئة وعناصرها وطرائق المحافظة عليها من كيميائيين ومهندسين وصناعيين ونرجو الله أن نكون قد وفقنا بتأمين قاعدة علمية وتطبيقية جيدة لطلابنا الأعزاء في هذا المجال من العلم وإغناء المكتبة العربية بمرجعيات حول تطبيقات علم البيئة التي تفتقر به مكتبتنا العربية.

نغتنم الفرصة في نهاية إخراجنا لهذا العمل لتوجيه الشكر الكبير لطلاب الدراسات العليا السيد يامن السلكا والسيد عامر حقي لما قاما به من جهود كبيرة في إعداد التجارب العملية

ووضع هذه المادة العلمية بين أيديكم وإخراجها بالشكل الموجودة عليه، كما نشكر المساعدة المخبرية الآنسة ميسون أحمد على جهودها المبذولة في تهيئة المخبر.

المؤلفون

نسب الإنجاز: 80% الدكتور فرانسوا قره بيت، 10% الدكتور محمد ماجد الصباغ، 10% الدكتورة نجد موسى

الفصل الأول

لمحة عامة عن تقانات معالجة المياه

General Sight of Water Treatment Processes
Vue générale sur les Procédées du traitement de l'eau

---

1. مقدمـــــة (Introduction):

تتعرض المياه السطحية والجوفية لتلوثٍ ناجم عن مصادر مختلفة. ومع نمو الصـــناعة ازدادت كميـــات المياه الملقاة في المستقبلات المائية دون معالجة مسبقة مما أدى إلى مشاكل تلوثٍ كـــبيرة، إذ إن المركبـــات الموجودة في هذه المياه تقتل الأحياء المائية مما يؤدي إلى خلل في المنظومة المائية.

يتوجب على تقانات المعالجة المستخدمة لمختلف أنواع المياه الملوثة إزالة الملوثـــات حـــتى تصـــل إلى مستوياتٍ من التركيز مسموح بها، وتختلف هذه المستويات تبعاً لنوع الملوث الموجود وتبعـــاً لتشـــريعات الدولة المنصوص عليها.

تعتمد الطريقة المتبعة في المعالجة على نوع الملوث الموجود وعلى تركيزه. وتعتمد بشكلٍ أساسي أيضاً على التكلفة المتوقعة بالإضافة إلى كفايتها نسبةً إلى سرعة تدفق السائل المطروح وتركيز الملوثات فيه.

2. بعض تقانات معالجة المياه العادمة (Wastewater) (L'eau Usée):

1.2. الامتزاز (Adsorption) (L'adsorpation):

1.1.2. الامتزاز على الفحم الفعال:

تعد هذه الطريقة إحدى الطرائق المهمة في معالجة المياه العادمة لتخليصـــها مـــن الملوثـــات المقاومة للمعالجات الأخرى بالإضافة إلى مجموعة من الملوثـــات اللاعضـــوية مثـــل: مركبـــات النتروجين ومركبات الكبريت والكلور والمعادن الثقيلة. ويتم في هذه الطريقة نقل الملـــوث مـــن الطور المائي إلى سطح الفحم الفعّال حيث تتراكم عليه، وبالنتيجة يتم نزعها من الطور المائي.

من محاسن هذه الطريقة إمكانية استخدامها في أوساطٍ مختلفة حيث يعتبر الفحـــم معتـــدلاً كيميائياً ومقاوماً لتأثير الأوساط المختلفة، بالإضافة إلى إمكانية تنشيطه.

2.1.2. الامتزاز على مواد مازة صنعية:

وهي عبارة عن مواد بوليميرية يمكن التحكم بخواصها الامتزازية في أثناء تصنيعها، يتم تحديدها باستخدام مذيبات في تيار معاكس مباشرة في نفس العمود. تتميز هذه المواد بثباتية عالية وبسطح نوعي كبير يصل حتى ($750m^2/g$).

2.2. المعالجة الحيوية (Biological Treatment) (Le Traitement Biologique):

تعد المعالجة الحيوية للملوثات العضوية باستخدام الحمأة المنشطة (Activated Sludge) (La Fange Activée) من أفضل تقانات المعالجة المطبقة إذا ما أجريت ضمن شروطٍ مناسبة وكانت المياه المستخدمة مناسبةً لهذه المعالجة. إلا أن العديد من المركبات العضوية مثل المبيدات والفينولات ومركبات النترو العطرية وغيرها تتمتع بسميةٍ عالية مما يجعلها غير قابلة للمعالجة بشكلٍ كافٍ بهذه الطريقة. وتحتاج مثل هذه الطريقة عادةً مراقبةً جيدةً لـ pH الوسط ولتركيز المغذيات والأكسجين الضروري لنمو العضويات والمحافظة على فعاليتها.

تقسم الطرائق الحيوية إلى قسمين أساسيين: المعالجة الحيوية الهوائية (Aerobic Biological Treatment) والمعالجة الحيوية اللاهوائية (Anaerobic Biological Treatment). تستخدم المعالجة الهوائية على نطاق أوسع من اللاهوائية بسبب فعاليتها وسهولة تطبيقها.

3.2. طرائق التخثير والتندّف (Coagulation & Flocculation) (La Coagulation et la Floculation):

تهدف مثل هذه الطرائق إلى التخلص من الدقائق المعلقة (Colloidal Particles)، التلون والعديد من الملوثات الأخرى في الماء عن طريق إزالة استقرارها وتحويلها إلى دقائق على شكل ندف أكبر حجماً يمكن نزعها بالترشيح. تسبب عملية التندّف تجمعاً إضافياً لهذه الدقائق مشكلةً ندفاً أكبر حجماً وأسهل إزالة.

تقسم طرائق التخثير إلى قسمين أساسيين: التخثير الكيميائي (Chemical Coagulation) والتخثير الكهربائي EC (Electro-Coagulation). ويمكن أن تستخدم هذه الطرائق منفردة أو مجتمعة مع تقانات أخرى لمعالجة المياه العادمة والمياه السطحية على حدٍ سواء.

4.2. طرائق الأكسدة الكيميائية (Chemical Oxidation) (L'Oxydation Chimique):

تفاعل الأكسدة – إرجاع بالتعريف: هو تفاعل انتقال إلكترون من مركب لآخر، وعليه فإن سهولة أكسدة المركب تقاس بسهولة تخليه عن هذا الإلكترون. ويعبر عن قوة المركبات المؤكسدة بكمون

الأكسدة المقاس بالنسبة إلى مسرى الهيدروجن العياري. ويبين /الجدول 1/كمونات أكسدة أهم المؤكسدات.

المادة المؤكسدة	كمون الأكسدة (V)
الفلور (Fluorine)	3.03
جذر الهيدروكسيل (Hydroxyl radical)	2.80
الأكسجين الذري (Atomic Oxygen)	2.42
الأوزون (Ozone)	2.07
الماء الأكسجيني (Hydrogen peroxide)	1.77
الكلور (Chlorine)	1.36
البروم (Bromine)	1.09
اليود (Iodine)	0.54

الجدول 1

تستخدم الأكسدة الكيميائية عموماً للتخلص من الملوثات غير القابلة للتفكك الحيوي. على الرغم من أن الأكسدة الكيميائية تبدو حلاً جيداً للعديد من مشاكل التلوث المائي بالملوثات العضوية إلا أنها تُواجَه بمشكلة التكلفة العالية وخاصة في حال التراكيز العالية من الملوثات. ولذلك يُلجأ إلى استخدامها كمرحلةٍ إضافية عند المعالجة الحيوية وذلك لتحطيم المركبات غير القابلة للتفكك الحيوي وتحويلها إلى مركبات أخرى قابلة لهذا التفكك.

تقسم تقانات الأكسدة الكيميائية إلى قسمين:

1.4.2. تقانات الأكسدة الكيميائية التقليدية (Traditional Oxidation Processes):

تعتمد الأكسدة الكيميائية التقليدية على إضافة عميل الأكسدة إلى المياه الحاوية على الملوثات ليُصار إلى أكسدة هذه الملوثات. ونذكر من ذلك:

الكلور، الماء الأكسجيني، الأوزون، بيرمنغنات البوتاسيوم

2.4.2. تقانات الأكسدة المتقدمة AOPs (Advanced Oxidation Processes):

تعتمد جميع تقانات الأكسدة المتقدمة على توليد جذور الهيدروكسيل ($HO^{\bullet}$) التي تملك كمون أكسدة (+2.8V) يجعلها كمؤكسد أقوى حتى من الأوزون. ويلخص /الجدول 2/ أهم تقانات الأكسدة المتقدمة هذه.

الكاشف المستخدم	التفاعلات
كاشف فنتون / H_2O_2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$
أوزون / H_2O_2	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$
أوزون / UV	$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2HO^\bullet + O_2$
UV / H_2O_2	$H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$
حفاز TiO_2 / UV ضوئي	$TiO_2(h^+) + H_2O + hv \rightarrow TiO_2 + HO^\bullet + H^+$ $TiO_2(h^+) + OH^- + hv \rightarrow TiO_2 + HO^\bullet$

الجدول 2

3. بعض تقانات معالجة المياه الجوفية والمياه العادمة المعالجة:

تستخدم العديد من التقانات لمعالجة المياه الجوفية، أو لمعالجة المياه الصناعية العادمة بعد الوصول بها إلى النوعية المقبولة للطرح في المجاري المائية وذلك بقصد استخدامها في التطبيقات الصناعية المختلفة أو حتى في الاستخدامات المنزلية.

1.3. التهوية (Aeration) (L'aération):

هي عملية ترذيذ الماء في الهواء بهدف أكسدة الحديد والمنغنيز ليتم ترشيحهما بوسائل أخرى، بالإضافة إلى تشجيع الأكسدة الهوائية للمواد العضوية القابلة للتفكك الهوائي.

2.3. الترشيح (Filtration) (La filtration):

1.2.3. المرشح الرملي (Sand Filter) (Le filtre au sable):

تستخدم المرشحات الرملية للتخلص من الجزيئات كبيرة الحجم، فهي تزيل معظم العكارة ولكنها غير فعالةٍ في إزالة العكارة شبه الغروية.

2.2.3. المرشح الرسوبي (Sediment Filter) (Le filtre du sédiment):

- المرشحات الليفية: (Fiber Filters) (Les filtres en fibre):

تتكون من السيللوز، الرايون أو مادةٍ أخرى منسوجةٍ في شبكةٍ ذات مساماتٍ صغيرة. تخفض هذه المرشحات من الرسوبيات المعلقة في الماء (أي من العكارة)، لكنها لا تزيل الملوثات المنحلة مثل الرصاص، الزئبق والمركبات العضوية.

- المرشحات الخزفية (Ceramic Filters) (Les filtres en Céramique):

تشبه إلى حدٍ كبير المرشحات الليفية، حيث يجبر الماء هنا على الدخول عبر المسامات الصغيرة لطبقةٍ خزفيةٍ مرشحة. يخفّض هذا النوع من المرشحات أليـاف الأسبستوس وبعض الدقائق المادية، ولا يزيل الملوثات المنحلة مثل الرصاص، الزئبق والمركبات العضوية. يمكن أن تستخدم هذه المرشحات قبل المرشح الكربوني المنشط لفاعلية إزالةٍ أكبر للملوثات. تتميز المرشحات الخزفية بإمكانية تنظيفها وإعادة استعمالها عدداً من المرات قبل أن تفقد فاعليتها.

3.2.3. المرشح الكربوني المنشّط (Activated Carbon Filter) (Le filtre en Charbon activé):

الكربون المنشط عبارةٌ عن مادةٍ طبيعيةٍ مشتقةٍ من الفحم البيتوميني، الفحم الحجري، الخشب أو من قشور جوز الهند، معالجةٍ بالبخار أو بوسائل أخرى بهدف زيادة مساحتها السطحية وبالتالي زيادة قدرتها على امتزاز مجالٍ واسعٍ من الملوثات. تختلف الخواص الامتزازية للكربون باختلاف مصدره، حيث يكون الفحم البيتوميني الأكثر قدرةً على امتزاز الكلور على سطحه.

يمتلك سطح الكربون المنشط خواصاً هيدروفوبية (كارهة للماء) وخواصاً شغوفةً للزيت بآنٍ معاً، لذلك يكون فعالاً في إزالة المركبات العضوية الطيارة وبعض المبيدات إضافةً لتخفيضه للكلور، كبريت الهيدروجين، الزئبق وغاز الرادون، ويخفض مشاكل الطعم والرائحة واللون.

تستخدم ثلاثة أشكالٍ من الكربون المنشط في المعالجات المائية هي:(حبيبات الكربون المنشط، الكربون القالبي المرصوص، مسحوق الكربون المنشط).

3.3. تقنيات التعقيم (Disinfection Technologies) (Les technologies de désinfection):

1.3.3. الكلورة (Chlorination) (La chloration):

هي عملية تعقيم الماء بإضافة الكلور (المؤكسد القوي) لقتل البكتيريا والعوامل الممرضة. يتميز الكلور بأثره المديد (تأثيره المستمر حتى بعد مدةٍ من إضافته إلى الماء) مما يضمن تعقيم المياه حتى على مسافات بعيدة عن مكان تطبيقه، لذلك يعتبر مادةً معقمةً جيدة غير مكلفةٍ نسبياً، ولكن من الممكن أن يشكل منتجاتٍ ثانويةً ضارةً بالصحة.

2.3.3. المعالجة بالأوزون (Ozone) (Ozoniseurs):

يمزج الأوزون (المؤكسد القوي) مع الماء بهدف قتل العوامل الممرضة والبكتيريا بالإضافة إلى أكسدة المواد العضوية الموجودة في الماء. يحوّل مولد الأوزون الأكسجين الموجود في الهواء إلى الأوزون بواسطة دارة تفريغ كهربائية أو بتشعيع الهواء بالأشعة فوق البنفسجية. تتميز هذه الطريقة عن الكلورة

بعدم تشكيلها لمنتجاتٍ ضارة ولكن من سلبياتها الكلفة المرتفعة وعدم تميز الأوزون بـــأثره التعقيمـــي المديد.

3.3.3. التشـــعيع بالأشـــعة فـــوق البنفســـجية (Ultraviolet Light)(Les rayons Ultraviolet):

تتألف هذه الوحدات عادةً من مصباح (UV) موضوعٌ في الكوارتز الشفاف تتدفق حوله المياه المراد معالجتها. تخرب الأشعة المادة الوراثية للبكتريا والعوامل الممرضة. تتميز هذه الطريقة عن الكلورة بعدم تشكيلها لمنتجاتٍ ضارة ولكن من سلبياتها الكلفة المرتفعة.

4.3.3. الترشيح الميكروئي MF (Micro filtration):

يتألف المرشح الميكروئي من طبقة ترشيحٍ ذات مسامات تتراوح بين (0.1 – 10 µm) لمنع معظـــم الملوثات الحيوية من الدخول عبرها فيزيائياً. يمكن أن يستعمل المرشح الخزفي أو المرشـــح ذو القالـــب الكربوني لهذا الغرض.

5.3.3. الترشيح الفائق UF (Ultrafiltration):

يتألف المرشح الفائق من طبقة ترشيحٍ ذات مسامات تتراوح بين (0.001 – 0.1 µm)، ويستخدم للإزالة الكاملة للجراثيم من تيار الماء. يمكن أن يستعمل هذا المرشح أيضاً للمعالجة المسبقة لتيار المـــاء قبل دخوله وحدة الضغط الأسموزي العكوس أو وحدة الترشيح النانوي.

4.3. وحدات التبادل الشاردي (L'unité d'échange ionique) (Ion exchange unit):

1.4.3. التبادل الأنيوني: (L'échange anionique) (Anion exchange):

يتألف من ريزين ذي ألفةٍ للشوارد السالبة (نترات، كبريتات، فلوريد...)، يخلـــص المـــاء منـــها ويستبدل بها شوارد الكلوريد أو الهيدروكسيل.

2.4.3. التبادل الكاتيوني (تطرية المياه):

(L'échange cationique, Adoucisseur d'eau) (Cation exchange, Softener):

يتألف من ريزين ذي ألفةٍ للشوارد الموجبة (كالسيوم، مغنزيوم، باريوم، راديوم...)، يخلص المـــاء منها ويستبدل بها شوارد الهيدروجين أو الصوديوم.

5.3. التناضح العكسي (L'Osmose inversée) (Reverse Osmosis):

يُضغط الماء ليمر قسرياً عبر مسامات شديدة الصغر (0.0001 ميكرون) لغشاءٍ نصـــف نفـــوذ، لتحدث عملية صدٍ شاردي. تشكل جزيئات الماء خلال عملية الصد الشاردي حاجزاً يسمح لجزيئات الماء

الأخرى بعبوره، ويمنع معظم الملوثات من المرور. تزيل هذه الطريقة الأملاح، المعـــادن الثقيلـــة، مختلـــف المنظفات، بعض المبيدات، والمركبات العضوية الطيارة.

6.3. تقانات معالجة أخرى:

1.6.3. التقطير (Distillation) (La distillation):

يسخّن الماء حتى الغليان لينتج بخارٌ يتكاثف عائداً إلى الحالة السائلة تاركاً وراءه معظم الملوثات غير الطيارة (الأملاح، المعادن الثقيلة، بعض المبيدات، شوارد النترات والفلوريد...).

2.6.3. الترسيب الكيميائي (Chemical Precipitation) (La précipitation chimie):

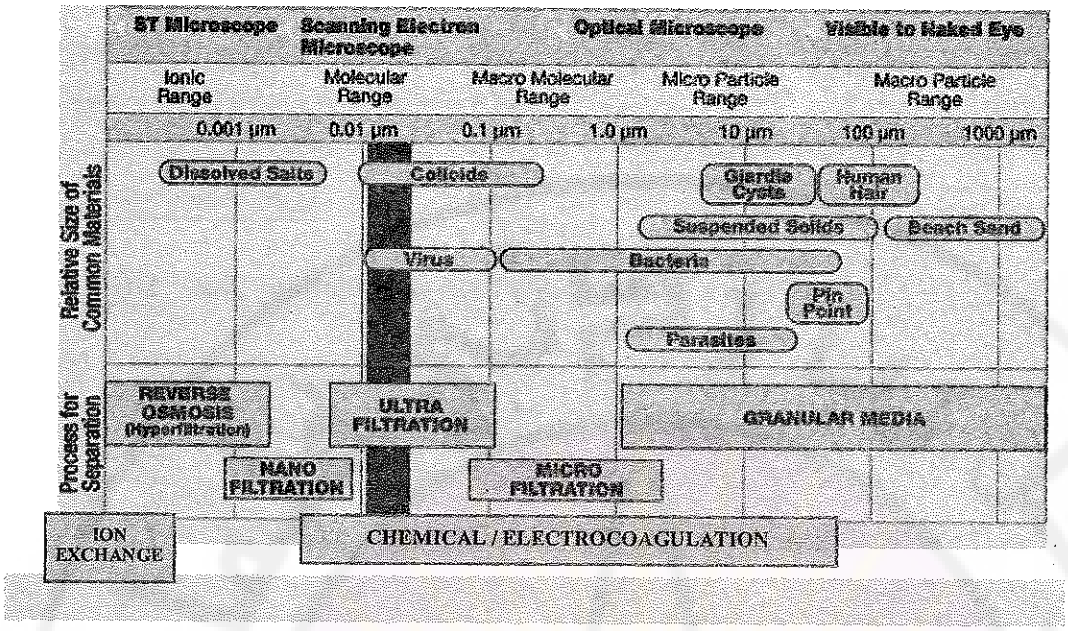
تضاف عدة مركباتٍ إلى المياه لتتفاعل كيميائياً مع الملوثات (الزرنيخ، الباريوم، الكـــادميوم، الكروم، الرصاص، الزئبق، السيلينيوم، الفضة...). تترسب نواتج هذه التفاعلات أو تطفـــو في أعلـــى الخزان ليصار إلى إزالتها.

3.6.3. الترشيح النانوي NF (NanoFiltration):

يستخدم بشكلٍ رئيسي لإزالة الشوارد ثنائية الشحنة والشوارد أحادية الشحنة الأكبر.

تشبه هذه التقانة من حيث المبدأ تقانة الضغط الأسموزي العكوس، ولكنها تستخدم غشـــاءً ذا مساماتٍ أكبر، وبالتالي يكون ضغط لقيم المياه اللازم لحدوث المعالجة أقل، ونسبة انسداد الغشاء أقل أيضاً بالمقارنة مع أنظمة الضغط الأسموزي العكوس. يستعمل في هذه التقانة نوعان مـــن الأغشـــية، الأغشية اللولبية والأغشية الأنبوبية.

تفيد تقانة الترشيح النانوي في تطرية المياه، التخلص الانتقائي من المعادن الثقيلة، وتخفيض المحتوى الملحي للمياه.



الشكل 1

4.6.3. المرشح المعدِّل (Neutralizing filter) (Le filtre de neutralisation):

تمر المياه فوق سريرٍ من حبيبات كربونات الكالسيوم (أو مادةٍ مشابهة) لتغيير pH المياه بشكلٍ يقلل صفاتها المخرّشة للتجهيزات.

5.6.3. ملقم رماد الصودا (Soda ash feeder):

يحقن هذا الجهاز رماد الصودا في الماء لتغيير pH المياه بشكلٍ يقلل صفاتها المخرّشة للتجهيزات.

6.6.3. المرشح المؤكسد (مرشح الرمل الأخضر) (Green Sand Filter) (Filtre au sable vert):

يصمم لإزالة الحديد، المنغنيز و H_2S من الماء بعمليتي أكسدة وامتزاز، حيث تتحول هذه الملوثات إلى الشكل غير المنحل عند تفاعلها مع ثنائي أكسيد المنغنيز الذي يكسو طبقة الرمل الأخضر. تنشط طبقة الرمل الأخضر بواسطة برمنغنات البوتاسيوم.

7.6.3. مرشح الألومينا المنشط (Activated Alumina Filter) (Le filtre d'alumina activé):

يكون عبارةً عن طبقة من الألومينا المنشطة، المصنّعة بمعالجة خامة الألمنيوم بحيث تصبح مساميةً وذات خواصٍ امتزازيةٍ عالية. تزيل الألومينا المنشطة العديد من الملوثات التي تتضمن الزيادة من الفلوريد، الزرنيخ والسيلينيوم. تتطلب طبقة الألومينا التنشيط دورياً باستخدام شب الألمنيوم أو أحد الحموض.

ملحـــــق

/جدول 3/ معالجات المياه الموصى بها لبعض الملوثات الشائعة

Recommended Water Treatments for some common Contaminants

الملـــوث أو المشـــكلة	الكلورة	مبادل كاتيوني (طرية المياه)	مبادل أنيوني	مرشح كربوني منشط	التناضح العكسي	التقطير	مرشح مسحوق	مرشح معدني	الأوزون	الأشعة فوق البنفسجية	مرشح الرمل الأخضر	الأكاسدة المتحدة	خافض الأس الهيدروجيني	الصهارة	مقلم البرل فوسفات	الفلورة الكهربائية	مرشح حفاز أكسدة	معالجات أخرى	مرشح بروفات البوتاسيوم	مرشح رماد الصودا
بكتيريا	●	S			●	●			●	●			●			●				
حديد	●	S			●	●					●			●	●				●	
منغنيز	●	S			●	●					●			●	●				●	
TDS					●	●														
النترات			●		●	●														
القساوة		●			●	●														
كبريت الهيدروجين	●			●					●	●	●			●			●		●	
الصوديوم					●	●	●													
العكارة																				
المواد الأكالة								●												●
النحاس		●			●	●														
الرصاص					●	●														
الكلوريدات			●		●	●								●						
الرادون		●		●	●	●												●		
الراديوم																				
pH								●												●
المواد العضوية				●	●	●														
المبيدات				●	●	●														
الزرنيخ					●	●	●					●	●			●				
الرسوبيات			●		●	●														
الفلورايد												●								
رائحة عفونة	●			●																
غازولين / محلات				●		●	●						●			●				
قاذورات							●													
الكربونات			●		●	●					●									
المغنيوم		●			●	●														
كلوريد الصوديوم																				
معادن ثقيلة					●	●														
المواد العضوية				●	●	●										●				
الطيارة																				
Giardia Cysts																				
السيليسيوم					●	●						●								
ثلاثي هالو الميثان					●	●														

S: Some

الجدول 3

ثباتاً، كما تلائم الطريقة الكرومية مختلف أنواع العينات. بالعكس، يتميز محلول فوق منغنات البوتاسيوم بتحرير فضلاتٍ قليلة السمية.

تتأكسد معظم المواد العضوية نظرياً بنسبة (95-100%) بينما تقاوم المركبات العطرية والبيريدين ومشتقاته عملية الأكسدة. يتأكسد من المركبات العضوية الطيارة ما هو على تماسٍ فقط مع المادة المؤكسدة.

تبين التفاعلات التالية تفاعلات الأكسدة-إرجاع الحاصلة عند تعيين COD بالطريقة الكرومية:

$$Cr_2O_7^{2-} + 1.5\ CH_2O\ (organic) + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 5.5H_2O + 1.5CO_2$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

يحسب الـ COD على أساس مكافئات الأكسجين باستبدال ثاني كرومات في التفاعل التالي

$$1.5O_2 + 1.5CH_2O\ (organic) \rightarrow 1.5H_2O + 1.5CO_2$$

ملاحظة: المتطلب الكيميائي للأكسجين للمواد العضوية:

يهدف هذا الإجراء إلى قياس COD للمواد العضوية الصلبة أو السائلة، ويعرّف بأنه مقياسٌ لقابلية المادة للتأكسد معبرٌ عنه بكميات الأكسجين المكافئة لكاشفٍ مؤكسد والمستهلكة من قبل المادة تحت شروطٍ مخبريةٍ ثابتة، ويعبر عن النتيجة بعدد غرامات COD لكل غرامٍ من المادة المفحوصة.

يمكن أن يتداخل الكلوريد والعوامل اللاعضوية المرجعة أو المؤكسدة في تحديد قيمة COD، كما يمكن ألا تتأكسد بعض المركبات الحلقية والكثير من المواد الطيارة كلياً.

4. الكربون العضوي الكلي في الماء :

(**COT** : Carbone Organique Total) (**TOC**: Total Organic Carbon)

تشير قيمة TOC في المياه فقط إلى الكربون الآتي من الملوثات، ويعتمد مبدأ تحليل الكربون العضوي الكلي على تحديد كمية غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن أكسدةٍ تامة للمكونات العضوية والذي يُكشف عنه عادةً بكاشف أشعة تحت حمراء. ويعبر عن قيمة TOC بـ (mg of C/L).

الفصل الثالث

التجارب العملية

Practical Experiments
Les Expérimentes Pratiques

الباب الأول: كيميـــاء الماء		
التجربة الأولـــى	دراسة كيمياء الماء **Study of the Chemistry of water**	27
الباب الثاني: تقانات معالجـــة المياه		
التجربة الثانيـــة	تقانات معالجة المياه (1): التبادل الشاردي والتناضح العكسي **Ion Exchange and Reverse Osmosis**	49
التجربة الثالثـــة	تقانات معالجة المياه (2): دراسة فعالية عملية الامتزاز على سطح الكربون المنشّط في معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصبغة **Adsorption process**	75
التجربة الرابعـــة	تقانات معالجة المياه (3): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التفكيك الحفزي الضوئي المؤكسد **Photocatalytic oxidation process**	89
التجربة الخامسة	تقانات معالجة المياه (4): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التخثير الكيميائي والتندّف **Chemical coagulation and flocculation processes**	105
التجربة السادسة	تقانات معالجة المياه (5): معالجة مياه الدباغات العادمة بتقانة التخثير والتعويم الكهربائي **Electrocoagulation and electroflocculation processes**	125
الباب الثالث: انبعاثات الملوثات الغازية		
التجربة السابعة	انبعاثات الملوثات الغازية (1): تحديد تركيز الغازات الحمضية ومعالجتها وتحديد السعة المؤكسدة للهواء **Acidic gases & their treatment methods, atmosphere oxidant capacity**	151

التجربة الثامنة	انبعاثات الملوثات الغازية (2): تحديد تركيز غازات أكاسيد الآزوت وطرائق معالجتها Determination of nitrogen oxides in air & their treatment methods	161
الباب الرابع: كيمياء التربة		
التجربة التاسعة	دراسة كيمياء التربة Study of the Chemistry of soil	173

Damascus University

الباب الأول

كيميـــاء الماء

CHEMISTRY OF WATER

LA CHIMIE DE L'EAU


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

دراســـــة كيميـاء المـــاء
Chemistry of Water
La Chimie de l'Eau

القســـــم النظري

1. مقدمـــــة (Introduction):

يعد جزيء الماء من أكثر الجزيئات توافراً على سطح الأرض، ويصنف من حيث خواصه الفيزيائيـــة والكيميائية من أكثر المركبات غرابةً، حيث يرتبط تركيبه وخواصه بشكلٍ وثيق مـــع جميـــع العمليـــات الكيميائية والحيوية.

يملك جزيء الماء صيغةً جزيئيةً شديدة البساطة، تتألف من ذرتي هيـــدروجين مـــرتبطتين بـــذرة أكسجينٍ وحيدة في تجمعٍ لثلاث ذراتٍ بتناظرٍ كبير، وبطول رابطة (O-H = 0.096 nm) وزاوية ارتباط تبلغ (104.5°)، وتمتلك ذرة الأكسجين زوجين من الالكترونات غير المرتبطة /الشكل 1-1/. تفسر البنية الهندسية لجزيء الماء من خلال تنافر الشفع الالكتـــروني باســـتخدام المـــدارات الهجينـــة SP^3 عنـــد ذرة الأكسجين.



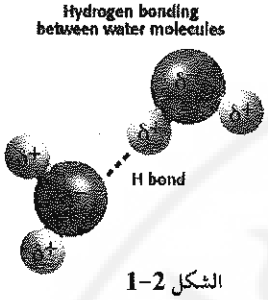
الشكل 1-1

2. الخـــواص الفيزيائيـــة للمـــاء (Physical properties of water) (Les propriétés physiques de l'eau):

1.2. قطبية الماء (Polarity of Water) (La polarité de l'eau):

يعتبر جزيء الماء جزيئاً قطبياً، أي أنه يملك توزعاً غير منتظمٍ للكثافة الالكترونية. يملك جزيء الماء شحنةً جزئيةً سالبةً (δ-) قرب ذرة الأكسجين نتيجة وجود الأزواج الالكترونية غير المرتبطـــة، وشـــحنةً

جزئيةً موجبة (δ+) قرب ذرات الهيدروجين /الشكل 2-1/، ويؤدي اختلاف الكهرسلبية هذا إلى نشوء عزم ثنائي قطب، مما يعطي جزيء الماء خواصاً كهركيميائية فريدة.



الشكل 2-1

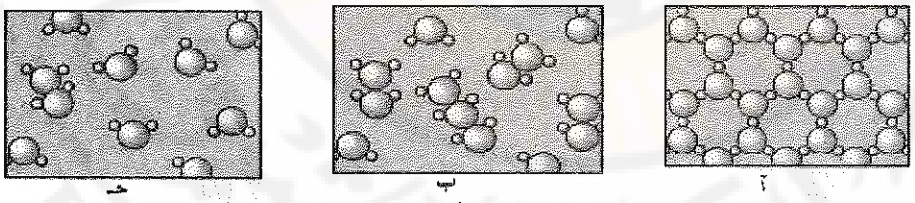
يتميز جزيء الماء بقدرته على تشكيل روابط هيدروجينية ما بين جزيئية (Intermolecular Hydrogen Bonding) (Le Lien Hydrogéné Intermoléculaire) من خلال التجاذب الكهرساكن ما بين ذرة الهيدروجين المشحونة إيجاباً مع ذرة الأكسجين المشحونة بشحنةٍ سالبة.

تعود قابلية الشوارد والجزيئات الأخرى للانحلال في الماء إلى قطبية جزيء الماء، وتعد هذه القطبية مسؤولةً أيضاً عن التوتر السطحي الكبير الذي تتمتع به المياه.

2.2. التحول الطوري الفيزيائي للماء (Physical Phase Change) (Changement Physique de la Phase):

عندما تعاني المياه تغيراً طورياً فيزيائياً، تعيد جزيئاتها ترتيب نفسها وفق أشكالٍ مختلفة، ويسبب الشكل الذي تأخذه المياه عند تجمدها، والذي يكون شكلاً هندسياً شديد الانتظام ذا بنيةٍ قفصية، تمدد حجمها وتناقص كثافتها.

يبين /الشكل 3-1/ أشكال الترتيب الجزيئي للماء، وهي بنيةٌ جزيئيةٌ منتظمة للماء المتجمد (آ)، بنية جزيئيةٌ نصف منتظمة للماء في حالته السائلة (ب)، وبنيةٌ جزيئيةٌ عشوائية للماء في حالته الغازية (جـ). هذا وتعتبر المياه المادة الوحيدة على سطح الأرض التي توجد بأشكالها الثلاثة.



الشكل 3-1

3.2. الحرارة النوعية (Specific Heat) (La Chaleur Spécifique):

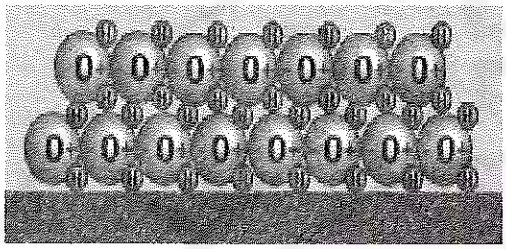
تملك المياه حرارةً نوعيةً عالية (الحرارة النوعية هي كمية الطاقة اللازمة لتغيير حرارة المادة)، فيمكنها بذلك امتصاص كمياتٍ كبيرةٍ من الطاقة الحرارية قبل أن تصبح ساخنة، وإطلاق الطاقة المكتسبة ببطءٍ عند تبريدها.

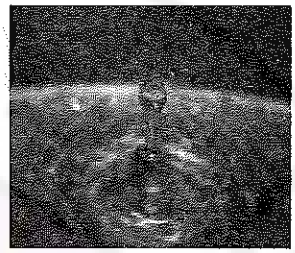
4.2. الناقلية الحرارية (Heat Conductivity) (La conductivité de la Chaleur):

تنقل المياه الحرارة المكتسبة بشكلٍ أسهلٍ من أي سائلٍ آخر عدا الزئبق.

5.2. التوتر السطحي (Surface Tension) (La tension de la surface):

تملك المياه توتراً سطحياً كبيراً، تميل بنتيجته إلى التكتل على شكل قطرات، أو إلى وجودها على شكل طبقةٍ رقيقةٍ فوق السطوح الصلبة /الشكل 4-1/.





الشكل 4-1

6.2. الكثافة (Density) (La Densité):

تمتلك المياه العذبة كثافةً عظمى بدرجات حرارةٍ تقارب (4°C)، وبذلك فهي المادة الوحيدة على سطح الأرض التي لا تتحقق كثافتها الوزنية العظمى عندما تكون بشكلها الصلب.

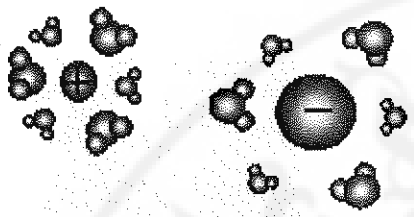
يبين /الجدول 1-1/ اختلاف كثافة المياه العذبة باختلاف درجات الحرارة.

درجة الحرارة (درجة مئوية)	الكثافة (غرام / سم^3)
صفر (بالحالة الصلبة)	0.9150
صفر (بالحالة السائلة)	0.9999
4	1.0000
20	0.9982
40	0.9922
60	0.9832
80	0.9718
100 (بالحالة الغازية)	0.0006

الجدول 1-1

3. بعض الخواص الكيميائية للماء (Chemical properties of water) (Les propriétés chimiques de l'eau):

1.3. الماء كمحلٍ عام (Water as a Universal Solvent) (L'eau comme un Solvant Universel):



الشكل 5-1

تقلل المياه، نتيجةً لثابت عزلها الكهربائي العالي، من التجاذب بين الشوارد الموجبة والشوارد السالبة للكهرليتات، وتؤدي بالتالي إلى انحلال هذه الكهرليتات في الماء. تحيط جزيئات الماء القطبية بالشوارد لتشكل شوارد مميهة مثل $M(H_2O)_6^{m+}$ مع الكاتيونات، $X(H_2O)_6^{x-}$ مع الأنيونات، حيث تتجه النهايات السالبة لثنائيات قطب جزيئات الماء باتجاه الشوارد الموجبة والعكس بالعكس /الشكل 5-1/.

2.3. الـ pH:

لا يتكون الماء النقي المقطر من مزيجٍ متجانسٍ من جزيئات الماء فقط، حيث تميل هذه الجزيئات للتشرد، أي إلى إنتاج شوارد هيدروجين وشوارد هيدروكسيل تمتزج مع الماء. ويحوي ليترٌ من الماء النقي في درجة حرارة الغرفة (20°C) حوالي ($1x10^{-7}$gr) من شوارد الهيدروجين (وكميةً مكافئةً من شوارد الهيدروكسيل) مما يجعل (pH=7).

يمكن أن تؤثر العديد من العوامل في pH الماء منها: انحلال مادة ما فيه، تنفس بعض الكائنات الحية أو قيامها بعملية الامتثال الضوئي... .

3.3. القلوية (Alkalinity) (L'alcalinité):

تعرّف القلوية بأنها مجموع جميع القلويات الموجودة في المياه. تكون البيكربونات والكربونات هي القلويات المسيطرة بينها، ويعبّر عنها بـ mg\L $CaCO_3$. تختلف قيمة pH المياه باختلاف نوعية الصخور التي تعترض مسارها والتي تكون المصدر الطبيعي للبيكربونات. تعتبر القلوية أيضاً مقياساً للسعة الموقية للماء (Buffering Capacity) (La capacité Tamponnée) والتي تبين مقدرة المياه على مقاومة تغيرات الـ pH.

4.3. الناقلية الكهربائية EC (Electrical Conductivity) (La Conductivité Electrique):

تمتلك المياه النقية ناقليةً كهربائيةً شديدة الانخفاض، ترتفع عند وجود الشوارد فيها.

تتعلق هذه الناقلية بكمية الأملاح المنحلة الكليـــة TDS (Total Dissolved Salts)، وتعطـــى العلاقة بين الناقلية وكمية الأملاح المنحلة الكلية كما يلي:

$$\text{Conductivity } (\mu S/Cm) = TDS/0.67$$

5.3. القساوة (Hardness) (La dureté):

تعبر قساوة الماء من الوجهة الكيميائية عن تركيز جميع أملاح الكالسيوم والمغنزيوم المنحلة في المـــاء، وهي عبارةٌ عن مجموع القساوة المؤقتة (الكربوناتية) والقساوة الدائمة (اللاكربوناتية). ويعبر عن القســـاوة بـــ $mg\backslash L\ CaCO_3$.

1.5.3. القساوة المؤقتة (Temporary Hardness) (La dureté temporaire):

تنتج عن مجموع أملاح ثاني كربونات الكالسيوم وثاني كربونات المغنزيوم المنحلة في الماء والتي يمكن إزالتها بترسيبها بالغليان حيث تتحول إلى كربونات راسبة تفصل بالترشيح حسب المعادلات:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$
$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow \downarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

2.5.3. القساوة الدائمة (Permanent Hardness) (La dureté Permanente):

تنتج عن مجموع أملاح الكالسيوم والمغنزيوم غير الكربوناتية المنحلة التي لا يمكن إزالتـــها بالغليـــان (كبريتات، كلوريدات،...)، ويمكن التخلص منها بمعالجة الماء بواسطة محلول معلوم التركيز من كربونات الصوديوم لترسب الكربونات الموافقة وتفصل عن المحلول بالترشيح، ثم يعاير الفائض بحمض كلور الماء.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow \downarrow MgCO_3 + Na_2SO_4$$

6.3. العكارة/المـــواد المعلقـــة (Turbidity\Suspended Solids) (La Turbidité\Les solides suspendus):

يعود سبب عكارة المياه إلى المواد الصلبة المعلقة فيها التي تبعثر الضوء المار خلال هذه المياه. و تعرّف العكارة بالخاصية الضوئية للمعلق المسببة لتشتت الضوء بدلاً من نفاذه خلال العينة، وتقاس بتحديد شـــدة الشعاع الضوئي النافذ ومقارنته مع شدة الشعاع الضوئي الساقط ويعبر عنها بالـــ (NTU).

7.3. المغذيات (Nutrients) (Les Nutritives):

سنستعرض هنا المغذيين الرئيسيين، المركبات الآزوتية والمركبات الفوسفورية، المؤثرين في نمو النباتات المائية.

1.7.3. المغذيات الآزوتية:

من المعلوم أن غاز النيتروجين ينحل في الماء، ولكنه غازٌ خامل لا يمكن استخدامه من قبل النباتات. ولكن يحدث في الماء عملية تثبيت الآزوت (Nitrogen Fixation) (La fixation de l'Azote) بواسطة أنواع جرثومية تدعى Cyanobacteria، يحتاج هذا التفاعل إلى الطاقة ويجري كما يلي:

$$2N_2 + 6H_2O \rightarrow 4NH_3 + 3O_2$$

تتصف الأمونيا المتحررة في الماء نتيجة تثبيت الآزوت أو نتيجة تحلل الحموض الأمينية بفعل بعض الأحياء الدقيقة بأنها سامة.

يقوم نوعٌ آخر من الجراثيم يدعى Nitrosomonas بتحويل شوارد الأمونيوم في الماء إلى شوارد نتريت بتفاعل نترتة Nitrification ناشر للطاقة:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$$

ويحدث أيضاً تفاعل نترتة آخر بوجود جراثيم Nitrobacter تتحول فيه شوارد النتريت إلى شوارد النترات الأقل سمية من النتريت أيضاً، والتي يمكن أن تستخدم من قبل النباتات كمصدرٍ للنتروجين المغذي:

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

أدت النشاطات البشرية إلى الإخلال بالدورة الطبيعية للنتروجين في الماء حيث تم اعتماد مقدار التلوث بالنترات كمؤشرٍ ودليل على نوعية جودة المياه الجوفية. تعد أهم مصادر تلوث المياه بمركبات النتروجين، بالإضافة إلى المصادر الطبيعية، النشاطات الزراعية المتنامية التي واكبها زيادة في استخدام كميات كبيرة من الأسمدة النيتروجينية والأسمدة العضوية والمبيدات، ومياه الصرف، والارتشاحات من مدافن النفايات.

نستنتج مما سبق أن الماء يحتوي ثلاثة مصادر للآزوت (شوارد النترات والنتريت والأمونيوم)، ولا يمكن التعبير عن تركيز الآزوت إلا من خلال مجموع تراكيز الشوارد آنفة الذكر.

واستناداً لما ذكر أعلاه، تحتل حالة الأكسدة والإرجاع لمركبات الآزوت في المنظومات المائية الطبيعية دوراً مهماً في الدراسات البيئية لأن استهلاك الأكسجين وتشكل المركبات المتوسطة السامة دليلاً مهماً على ازدياد الفعالية والإنتاجية الحيوانية والنباتية.

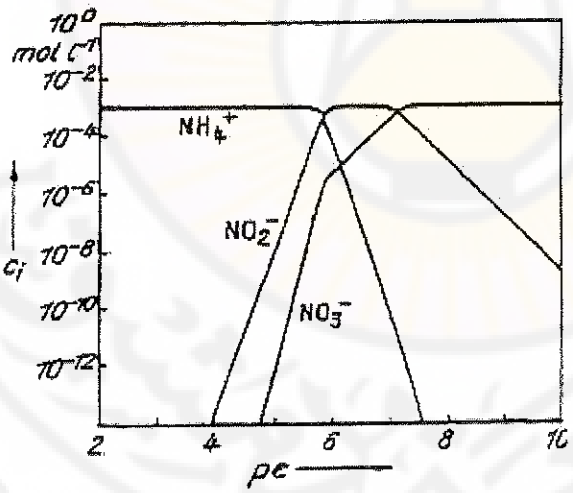
يتعلق وجود مركبات الآزوت بأرقام أكسدة مختلفة (3- للأمونيوم، 3+ للنتريت، 5+ للنترات) بالعديد من العوامل، ويتعلق بشكلٍ وثيق بالفعالية البروتونية للوسط وهذا ما تبينه المعادلات التالية:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightarrow NO_2^- + H_2O$$
$p\varepsilon = 14.15 - pH$ $\qquad p\varepsilon\ (pH = 7) = 7.15$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$
$p\varepsilon = 14.90 - 1.25\ pH$ $\qquad p\varepsilon\ (pH = 7) = 6.15$

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$$
$p\varepsilon = 15.14 - 1.33\ pH$ $\qquad p\varepsilon\ (pH = 7) = 5.82$

يبين /الشكل 6-1/ منحني حالة الأكسدة - إرجاع لمركبات الآزوت في محلولٍ مائي بدلالة الفعالية البروتونية، حيث يشير محور العينات إلى التركيز الكلي لمركبات الآزوت ($C_N = 10^{-3}$ mol/l)، ويعطي المنحني تركيز كل شاردةٍ عند فعاليةٍ بروتونيةٍ معينة.



الشكل6-1

نستنتج من المنحني أنه عند فعاليةٍ بروتونيةٍ أعلى من 10، تكون شاردة النترات هي الأكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية، بينما تكون شاردة النتريت مستقرةً عند قيمٍ محدودةٍ من الفعالية البروتونية.

2.7.3. المغذيات الفوسفورية: يوجد الفوسفور في الماء بأشكالٍ منحلةٍ مختلفة، تتضمن الفوسفات المرتبطة عضوياً، البولي فوسفات، والأورتوفوسفات اللاعضوية. تعد مركبات البولي فوسفات مركبات غير

مستقرة في الماء، تتحول فيها إلى الأورتوفوسفات بمعدلاتٍ مختلفة تعتمد على أنواعها، الحرارة، وعلى الـ pH.

يعتبر الفوسفور عاملاً حاسماً في نمو نباتات الأوساط المائية، ويمكن أن تسبب زيادة طرحه في الماء ظاهرة الإثراء الغذائي (Eutrophication) في البحيرات مهددةً حياة الكائنات الحية فيها، وتساهم النشاطات الإنسانية في ذلك وخاصةً الزراعية منها (الاستخدام الجائر للأسمدة الفوسفاتية)، استخدام المنظفات، مياه الصرف الصحي.

القســـــم العملي

1. تحديد قساوة المياه:

1.1. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- محلول (0.01M) من الـ EDTA: أذب (3.723g) من $EDTA.2Na.2H_2O$ بالمـاء المقطر، ثم أتمم الحجم حتى (1000ml). قيّس هذا المحلول باستخدام محلولٍ قياسيٍ مـن الكالسيوم.
- محلول كالسيوم قياسي: يوضع (1g) من كربونات الكالسيوم عديمـة المـاء في بيشـر (500ml). يضاف محلول حمض كلور الماء (1:1) على دفعات حتى الانحلال الكامـل لكربونات الكالسيوم. يضاف (200ml) من الماء المقطر ويغلى المحلول عدة دقـائق ثم يبرد. تضاف قطرات من مشعر أحمر الميتيل ويعدل الوسط باستخدام ماءات الأمونيوم أو حمض كلور الماء الممددين حتى انقلاب لون المشعر إلى البرتقالي. انقل المحلول كميـاً إلى بالون معايرة (1000ml) وأتمم الحجم بالماء المقطر. (1ml = 1mg CaCO3)
- محلول موقي قلوي: ضع (54g) من كلوريد الأمونيوم، وأضف (350ml) من مـاءات الأمونيوم المركزة ومدد الحجم حتى (1000ml) بواسطة الماء المقطر.
- مشعر أسود الأريكروم T: اسحق (1g) منـه مـع (100g) كلوريـد الصـوديوم، واستخدمه بشكله الصلب.

2.1. خطوات العمل:

- تحديد القساوة الكلية: بتعقيد جميع أملاح الكالسيوم والمغنـزيوم المنحلـة. يؤخـذ (100ml) من العينة، ويضاف محلول موقي للحصول على pH=10. يوضـع (0.1g) من المشعر، ويعاير المحلول بالـ EDTA.
- تحديد القساوة الدائمة: بتعقيد أملاح الكالسيوم والمغنـزيوم المنحلة المتبقية بعد غليـان المياه وتحوّل أملاح البيكربونات المنحلة إلى كربونات راسبة. يوضـع (100ml) مـن العينة عند درجة الغليان لمدة (5min)، تبرد، ثم يتمم الحجم إلى (100ml) باسـتخدام الماء المقطر ويتابع كالسابق.
- تحديد القساوة المؤقتة: بطرح القساوة الدائمة من القساوة الكلية.

2. تحديد تركيز شوارد الكلور في الماء: (طريقة القياس الفضي المعيارية 4500-Cl⁻)

1.2. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- محلول (0.03N) من نترات الفضة: أذب (5.0967g) من نترات الفضة بالماء المقطر، ثم أتمم الحجم حتى (1000ml). قيس هذا المحلول باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم تركيزه (0.03N).
- محلول مشعر: أذب (50g) من كرومات البوتاسيوم في قليلٍ من الماء المقطر، أضف إليه محلول نترات الفضة حتى يتشكل راسب أحمر. اتركه ليركد لمدة 12 ساعة، ثم رشحه، ومدد الحجم حتى (1000ml) بواسطة الماء المقطر.

2.2. خطوات العمل:

يؤخذ (100ml) من العينة، يضبط الـ pH في المجال (9-7) باستخدام حمض الكبريت أو ماءات الصوديوم. يضاف (1ml) من محلول مشعر الكرومات، ويعاير بمحلول نترات الفضة المقيس حتى الوصول إلى نقطة نهاية صفراء قرمزية. أعد نفس الخطوات السابقة لعينة شاهدة.

3. تحديد تركيز شوارد الكالسيوم في الماء: (طريقة المعايرة بالـ EDTA المعيارية 3500-Ca)

1.3. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- محلول مقيس من الـ EDTA بتركيز (0.01M): اتبع نفس الخطوات المذكورة في التجربة (1).
- مشعر الميروكسيد (Murexide: Ammonium Purpurate): اسحق (200mg) منه مع (100g) كلوريد الصوديوم، واستخدمه بشكله الصلب.
- محلول (1N) من ماءات الصوديوم.

2.3. خطوات العمل:

- يؤخذ (25ml) من العينة وتمدد بالماء المقطر إلى (50ml). أو يؤخذ (50ml) من العينة إذا كان محتواها من الكالسيوم قليلاً.
- يضاف حجم مناسب من ماءات الصوديوم للحصول على pH (13-12) ونحرك جيداً. يوضع (0.1g) من المشعر. عاير ببطء بواسطة الـ EDTA حتى انقلاب لون المشعر من الوردي إلى الأرجواني.

4. تحديد تركيز شوارد المغنزيوم في الماء: (الطريقة الحسابية المعيارية 3500-Mg)

- يمكن تقديرها بحساب الفرق بين القساوة الكلية وبين تركيز شوارد الكالسيوم معبراً عنه بـ $CaCO_3$.

5. تحديد القلوية الكلية وتركيز شوارد الكربونات وشوارد البيكربونات في الماء:

1.5. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- محلول (0.1N) من حمض كلور الماء.
- مشعر فينول فتاليئين.
- مشعر أحمر الميتيل.

6. تحديد تركيز الأملاح المنحلة الكلية (TDS) وتعيين ناقلية المياه:

1.6. خطوات العمل:

- احسب وزن الأملاح المترسبة بعد تبخير حجم معلومٍ من المياه. قارن بين هذه النتيجة والقيمة المحسوبة لـ TDS من ناقلية المياه المقاسة.

7. تحديد شوارد الكبريتات: (طريقة العكارة)

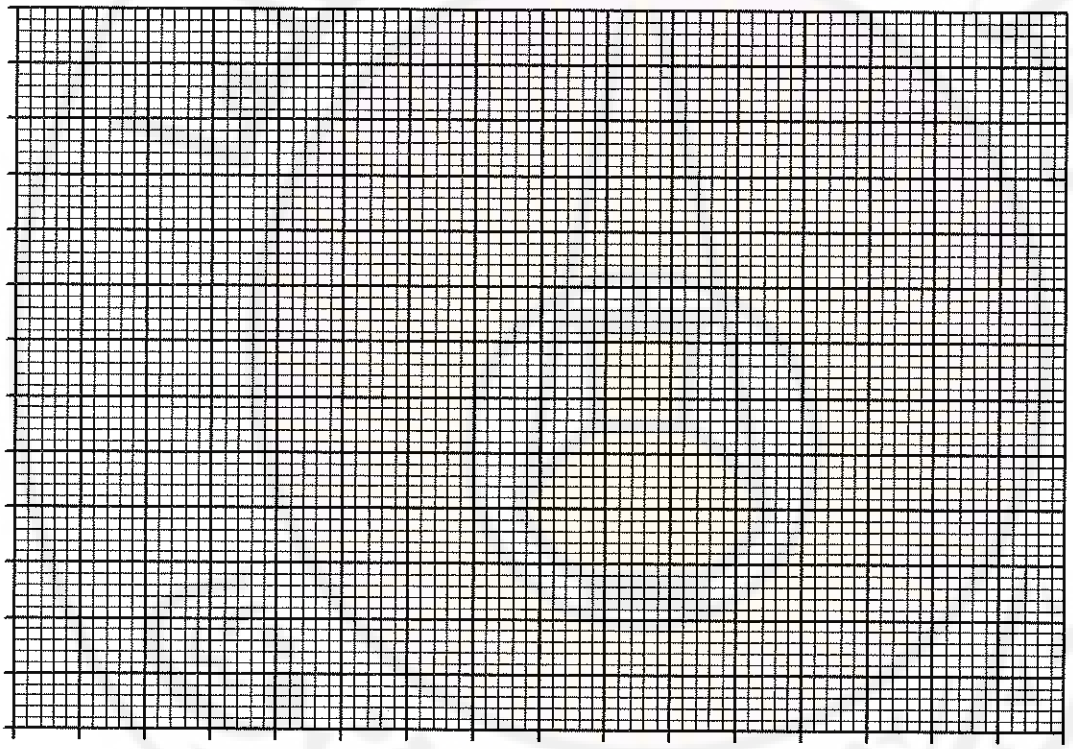
1.7. الأدوات والمحاليل المطلوبة:

- مقياس ضوئي.
- محلول حمض كلور الماء (1eq/L).
- محلول كلوريد الباريوم (2.5%): يحل (25g) من $BaCl_2$ في (1000ml) من الماء المقطر.
- محلول كبريتات عياري: يحل (1.78g) من كبريتات البوتاسيوم في (1000ml) من الماء المقطر. إن تركيز الكبريتات في هذا المحلول ($1ml = 1000\mu g\ SO_4^{2}$).

2.7. خطوات العمل:

- تشكيل عكارة كبريتات الباريوم (للعينة): يوضع حوالي (45ml) من العينة في بيشر. يضاف لها (2ml) من محلول كلوريد الباريوم و (1ml) من محلول حمض كلور الماء ثم يتمم الحجم بالماء المقطر إلى (50ml).
- تحضر عينة شاهد دون إضافة كلوريد الباريوم لحذف تأثيرات لون وعكارة العينة.
- قياس عكارة كبريتات الباريوم (للعينة): ينقل المحلول إلى خلية المقياس الضوئي ويتم قياس امتصاصيته عند $\lambda max=490nm$ والتصفير على العينة الشاهدة.

- تحضير السلسلة العيارية: يؤخذ (0.2, 0.4, 0.6 ml) من محلول الكبريتات العياري ويضاف لكلٍ منها نفس الإضافات المشار إليها في الخطوة الأولى ثم يمدد حجم كل منها إلى (50ml) بالماء المقطر.
- يصفر المقياس الضوئي باستخدام الماء المقطر وتقاس امتصاصية عينات السلسلة العيارية عند λmax=490nm.
- يُرسم منحني الامتصاصية بدلالة التركيز وتُسقط عليه امتصاصية عينة الماء لمعرفة محتوى شوارد الكبريتات



8. حساب إشباع كربونات الكالسيوم وفق قرينة لانجولييه الإشباعية LSI (Langelier Saturation Index):

1.8. مقدمة:

طرح الأستاذ Langelier قرينته عام 1936 التي تبحث في الشروط التي يكون فيها الماء المعطى على توازنٍ مع كربونات الكالسيوم، وتتضمن القرينة معادلةً تجعل من الممكن التنبؤ بميل المياه لترسيب أو حل كربونات الكالسيوم.

تعكس هذه القرينة pH المياه التوازني الذي يأخذ بعين الاعتبار قلوية هذه المياه والكالسيوم فيها، وهي مفيدةٌ لتحديد ميل المياه التآكلي أو الترسيبي.

2.8. التوازن $CaO\backslash CO_2$ والتأثير على كربونات الكالسيوم:

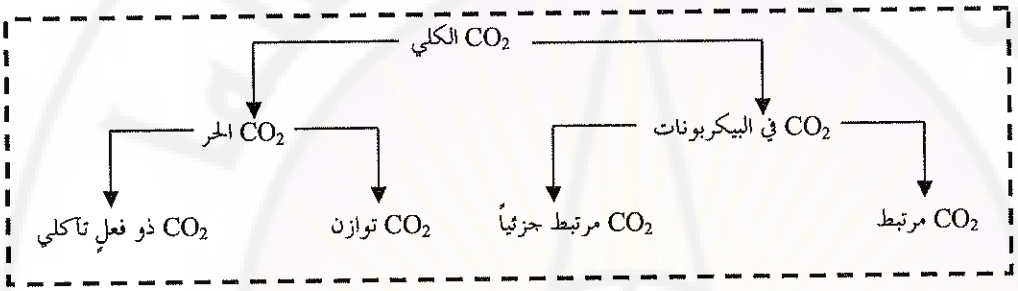
توجد شوارد بيكربونات الكالسيوم بشكلٍ غير ثابتٍ في المحاليل المائية، وتميل إلى فقدان حمض الكربون وترسب كربونات الكالسيوم وفق المعادلة:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CO_2, CaO + CO_2, H_2O$$

ميّز Tillmans أنواع CO_2 وفق ما يلي:

- CO_2 المرتبط (المتحد) بالكالسيوم
- CO_2 المرتبط جزئياً مع الماء.

(يبين المخطط التالي توزع CO_2 في الماء)



تُعرّف كمية CO_2 الحرة اللازمة لمنع حدوث تفاعل الترسيب والحفاظ على بيكربونات الكالسيوم منحلةً في المحلول باسم CO_2 التوازن. يمكن أن يحتوي الماء على كمية من CO_2 الحر أكثر من الكمية اللازمة للحفاظ على بيكربونات الكالسيوم في المحلول، فتؤدي هذه الزيادة إلى فعلٍ تآكلي، بينما يؤدي احتواء الماء على CO_2 حر أقل من التوازن إلى تشكل رواسب.

3.8. الحسابات:

$$LSI = pH - pH_s$$
$$pH_s = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

$$A = (\text{Log } [TDS] - 1) / 10$$
$$B = -13.12 \times \text{Log } (°C + 273) + 34.55$$
$$C = \text{Log } [Ca^{2+} \text{ as mg/l } CaCO_3] - 0.4$$
$$D = \text{Log } [\text{alkalinity as mg/l } CaCO_3]$$

4.8. النتائج:

- $LSI < 0$: الماء له فعل تآكلي.
- $LSI > 0$: الماء له فعل ترسيبي.
- $LSI = 0$: الماء مشبع بكربونات الكالسيوم (الحد الفاصل للترسب).

5.8. قرينة الثباتية وفق Ryznar:

تحدد هذه القرينة المشتقة من النتائج التجريبية وفق العلاقة:

$$\text{قرينة الثباتية} = 2\ pH_s - pH$$

يحوي /الجدول 2-1/ خصائص الماء استناداً لهذه القرينة والتي تأخذ دوماً قيماً موجبة:

قرينة ثباتية Ryznar	ميل الماء (تفاعليته)
4 – 5	تشكيل عالٍ للرواسب
5 – 6	تشكيل منخفض للرواسب
6 – 7	تشكيل رواسب منخفض جداً أو تآكلي
7 – 7.5	تآكلي
7.5 – 9	تآكلي عالي
أكبر من 9	تآكلي عالي جداً

الجدول 2-1

ملحـــــق 1

مثال عن ورقة بيانات لإدراج نتائج التحاليل الفيزيائية والكيميائية لعينات المياه

Datasheet Results for the Physical & Chemical Analysis of a Water Sample
Papier du donné des résultats de l'Analyse Physique et Chimique d'un échantillon d'Eau

Analyst Name:	اسم المحلل:
Sampling Place:	مكان الاعتيان:
Sampling Date:	تاريخ الاعتيان:

Physical Analysis	**Result** النتيجة		**التحاليل الفيزيائية**
Colour			اللون
Turbidity		NTU	العكارة
Conductivity		µS/Cm	الناقلية
pH			الـ pH
TDS		mg/L	الأملاح المنحلة الكلية
Dissolved Oxygen		mg/L	الأكسجين المنحل
Common Analysis	**Result** النتيجة		**التحاليل المجملة**
Total Hardness (TH)		mg/L	القساوة الكلية
Permanent Hardness		mg/L	القساوة الدائمة
Temporary Hardness		mg/L	القساوة المؤقتة
Total Alkalinity (TA)		mg/L	القلوية الكلية
Residual Chlorine		mg/L	الكلور الحر المتبقي
N- as Nitrate		mg/L	الآزوت بشكل نترات
N- as Nitrite		mg/L	الآزوت بشكل نتريت
N- as Ammonium		mg/L	الآزوت بشكل أمونيوم

mg/L	المعادل الميليغرامي	الشوارد السالبة	**mg/L**	المعادل الميليغرامي	الشوارد الموجبة
		F			NH_4
		Cl			Li
		SO_4			Na
		CO_3			K
		HCO_3			Ca
		NO_3			Mg
		NO_2			Fe(II)
		PO_4			Cr (VI)
		شوارد أخرى (تذكر)			شوارد أخرى (تذكر)
		المجموع			المجموع

قرينة Langelier: قرينة الثبائية Ryznar:

ملحـــق 2

/جدول 3-1/ التحويل بين الواحدات المختلفة المعبرة عن قساوة المياه

Conversion of Water Hardness Units
La conversion entre les Unités de la dureté de l'Eau

الدرجة الألمانية °dH	الدرجة الفرنسية °f	الدرجة البريطانية °e	الأمريكية American Ppm	الفيزيائية Physical mval/L	الدولية International mmol/L	واحدة القساوة
10mg CaO per 1000ml Water	10mg $CaCO_3$ per 1000ml Water	1grain $CaCO_3$ per gallon = 14.3mg $CaCO_3$ per 1000ml Water	1mg $CaCO_3$ per 1000ml Water	28mg CaO Or 50mg $CaCO_3$ per 1000ml Water	100mg $CaCO_3$ per 1000ml Water	تعريفها
5.6	10.00	7.0	100	2	1	**1 mmol/L**
2.8	5.00	3.5	50	1	0.5	**1 mval/L**
0.056	0.10	0.070	1	0.02	0.01	**1 ppm**
0.7999	1.429	1	14.29	0.285	0.1429	**1 °e**
0.5599	1	0.700	10.00	0.20	0.10	**1 °f**
1	1.786	1.250	17.86	0.357	0.1786	**1 °dH**

الجدول 3-1

ملحـــق 3

/جدول 4-1/ تصنيف قساوة المياه

Classification of Water Hardness
La Classification de la dureté de l'Eau

القساوة (ppm $CaCO_3$)	التصنيف		
0 – 17	Douce	Soft	طرية
17 – 60	Légèrement Dure	Slightly Hard	قليلة القساوة
60 – 120	Modéré Dure	Moderately Hard	متوسطة القساوة
120 – 180	Dure	Hard	قاسية
أعلى من 180	Très Dure	Very Hard	شديدة القساوة

الجدول 4-1

ملحـــــق 4

/الجدول 5-1/ يضم عدة مواصفات لمياه الشرب من حيث الملوثات اللاعضوية،آثارها الصحية ومصادر تلوث المياه بها

Drinking Water Standards (Inorganic Contaminants), their Health Effect & their Sources of Contamination
Les Normes de l'Eau Potable (les Contaminants Inorganiques), leurs Effets sur la santé et leurs Sources

الملوثات	الرمز	US.EPA 2001 (mg/l or ppm)	WHO standards 1993 (ppm)	EU standards 1998 (ppm)	Syrian standards 1994 (ppm)	الآثار الصحية	مصادر الملوث في مياه الشرب
Aluminum	Al	0.05 to 0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
Ammonium (as N)	NH_4^+	-	-	0.5	0.05	-	Runoff from fertilizer use, animals
Antimony	Sb	0.006	0.005	0.005	0.005	Increase in cholesterol, decrease in blood sugar, cancer.	Discharge from petroleum refineries; fire retardants; ceramics; electronics; solder
Arsenic	As	0.01	0.01	0.01	0.01	Skin, Nervous System, increase cancer risk.	Erosion of natural deposits; runoff from orchards, runoff from glass & electronicsproduction wastes
أسبستوس	–	7 MFL (Million Fibers/L)	–	–	-	Increased risk of developing, cancer.	Decay of asbestos cement in water mains; erosion of natural deposits
Barium	Ba	2.0	0.3	–	0.1	Circulation System, Increase in blood pressure.	Discharge of drilling wastes; discharge from metal refineries; erosion of natural deposits

Beryllium	Be	0.004	-	-	-	Intestinal lesions, Bone, lung damage.	Discharge from metal refineries and coal-burning factories; discharge from electrical, aerospace, and defense industries
Boron	B	-	0.3	0.001	0.3	-	-
Bromate	BrO_3^-	0.01	0.025	0.001	-	Increased risk of cancer.	Byproduct of drinking water disinfection
Cadmium	Cd	0.005	0.003	0.005	0.005	Kidneys.	Corrosion of galvanized pipes; erosion of natural deposits; discharge from metal refineries; runoff from waste batteries and paints
Chloride	Cl^-	250	250	-	250	-	Food Factories
Chlorine	Cl_2	4.0	5.0	-	0.2 - 0.4	Eye/nose irritation; stomach discomfort.	Water additive used to control microbes
Chlorite	ClO_2^-	1.0	0.2	-	-	Anemia; infants & young children: nervous system effects.	Byproduct of drinking water disinfection
Chromium	Cr	0.1	0.005	0.005	0.005	Liver, Kidneys, Allergic dermatitis.	Discharge from steel and pulp mills; erosion of natural deposits
Copper	Cu	1.3	2.0	2.0	1.0	Liver or kidney damage.	Corrosion of household plumbing systems; erosion of natural deposits
Cyanide	CN^-	0.2	0.07	0.005	0.005	Nerve damage or thyroid problems.	Discharge from steel/metal factories; from plastic and fertilizer factories

Fluoride	F	4.0	1.5	1.5	-	Skeletal damage.	Water additive which promotes strong teeth; erosion of natural deposits; discharge from fertilizer and aluminum factories
Iron	Fe	0.3	-	0.2	0.3	-	-
Lead	Pb	0.015	0.01	0.01	0.01	Kidneys, Central & peripheral nervous system.	Corrosion of household plumbing systems; erosion of natural deposits
Manganese	Mn	0.05	0.5	0.05	0.1	-	-
Mercury	Hg	0.002	0.001	0.001	0.001	Kidneys, Central nervous system.	Erosion of natural deposits; discharge from refineries and factories; runoff from landfills and croplands
Molybdenum	Mb	-	0.07	-	0.07	-	-
Nickel	Ni	-	0.02	0.02	0.02	-	-
Nitrate (as N)	NO_3^-	10	50	50	10	Methemoglobinemia.	Runoff from fertilizer; leaching from septic tanks, sewage; erosion of natural deposits
Nitrite (as N)	NO_2^-	1.0		0.5	0.01	Methemoglobinemia.	m fertilizer; leaching from septic ewage; erosion of natural deposits
Phosphate	PO_4^{3-}	-	-	-	0.5	-	-
Selenium	Se	0.05	0.01	0.01	0.01	Gastrointestinal, Hair or fingernail loss.	Discharge from petroleum refineries; erosion of natural deposits; discharge from mines
Silver	Ag	0.1	-	-	-	-	-
Sodium	Na^+	-	200	200	200	-	-
Sulfate	SO_4^{--}	250	500	250	250	-	-

Thallium	Tl	0.0005	-	-	-	Hair loss; changes in blood; kidney, intestine, or liver.	Leaching from ore-processing sites; discharge from electronics, glass, and drug factories
Uranium	U	30 ug/L	1.4	-	-	Increased risk of cancer, kidney toxicity.	Erosion of natural deposits
Zinc	Zn	5.0	3.0	-	3.0	-	-
COD	-	-	-	-	2.0	-	-
اللون	-	15 color units	-	Acceptable	15 color units	-	-
الناقلية	-	-	2500 µS/cm @ 20°C	2500 µS/cm @ 20°C	1500 µS/cm @ 20°C	-	-
عوامل الرغوة	-	0.5	-	-	-	-	-
الرائحة	-	3 threshold odor numbers	-	Acceptable	Acceptable	-	-
pH	-	6.5 to 8.5	-	6.5 to 9.5	6.5 to 8.5	-	-
TDS	-	500	-	-	1000	-	-
القساوة الكلية	-	-	-	-	500	-	-
العكارة	-	-	-	-	5.0 NTU	-	-

الجدول 5-1

الباب الثاني
تقانات معالجة المياه

WATER TREATMENT PROCESSES

LES PROCESSUS DU TRAITEMENT DE L'EAU

Damascus University


وقل رب زدني علما
Damascus University

تقانات معالجة المياه (1)
التبادل الشاردي والتناضح العكسي

Water Treatment Processes (1): Ion Exchange & Reverse Osmosis (R.O)
Procédées du traitement de l'eau (1): Echange ionique & l'Osmose Inversée

---

القســـــم النظري

أولاً: التبادل الشاردي (Ion Exchange) (L'échange ionique)

1. مقدمـــــة (Introduction):

يعد التبادل الشاردي شكلاً من أشكال الكروماتوغرافيا (سائل – صـلب) الـتي تسـمح بفصـل الكاتيونات والأنيونات الموجودة في المحلول (الطور المتحرك) (Mobile Phase) (La phase mobile) عن طريق مبادلتها بشوارد أخرى مرتبطةً بطورٍ ثابت (Stationary Phase) (La phase immobile) وهو طور المبادل الشاردي.

نميز عدداً كبيراً من المبادلات الشاردية، منها الطبيعي (الزيوليتات، البنتونايت)، والآخر صنعي ينتشـر استخدامه اليوم بكثرةٍ في التطبيقات الصناعية المختلفة.

تكون المبادلات الشاردية الصنعية عبارةً عن بوليميراتٍ ذات وزنٍ جزيئيٍ مرتفع تحمل على سـطحها زمراً فعالةً مرتبطة، تحمل هذه الزمر الفعالة شوارد قادرةً على التبادل مع شوارد الطور المتحرك. يمكـن أن نذكر على سبيل المثال البوليميرات التالية المستخدمة كمبادلاتٍ شاردية: بولي ستايرين، بولي أكريليـك، البوليمير التشاركي ستايرين دي ڤينيل بنزن... . تُجرى على هذه البوليميرات عمليـاتٌ لاحقـة ليتـاح استخدامها كمبادلات، فيمكن أن تُسلفن لتحمل زمر السلفون ($R-SO_3H$) وتصبح مبادلاتٍ كاتيونيـةً حمضيةً قوية، أو يمكن أن تُدخل عليها زمرٌ أمينية لتصبح مبادلاتٍ شارديةً قلويةً قويةً أو ضعيفة.

بالنتيجة، يمكن أن يعرّف التبادل الشاردي بأنه تبادل الشـــوارد العكوس بين الطور الثابت (المبادل الشاردي) والطور المتحـــرك (السائل) دون حدوث أي تغيير في بنية هذا الطور الثابت.

2. المعالجات المسبقة الواجب إجراؤها على المياه قبل مرورها في المبادلات الشاردية:

1. ترقيد المياه في خزانٍ أو سد.
2. الترشيح باستخدام الحصى: لإزالة الجسيمات الكبيرة مما يخفف الحمل على مراحل المعالجـــة اللاحقة ويطيل فترة خدمتها.
3. المرشح الرملي: لإزالة البكتيريا ومعظم عكارة المياه.
4. المرشح الكربوني: لإزالة الطعم والرائحة واللون، وتخليص الماء من الكلور. يســـتخدم هـــذا المرشح عندما يكون تركيز المواد العضوية المسببة لهذه المشاكل منخفضـــاً، أمـــا في حـــال التراكيز المرتفعة فلا تفي عملية الامتزاز على الفحم بالغرض، ويكون من الأجـــدى إزالـــة اللون والطعم والرائحة بطرائق التخثير الكيميائي تليها عملية الامتزاز على الفحـــم الفعـــال بمثابة عملية صقل.

3. مبـــدأ عمـــل المبـــادلات الشـــاردية (Principle operation) (Le principe de l'opération):

تدخل جزيئات الماء، لدى نقع المبادل الشاردي فيها، مؤديةً إلى حدوث انتفاخٍ في فجوات المبـــادل، وبالتالي تشرد الزمر الفعالة الحمضية أو الأساسية المرتبطة بالمبادل، ولنأخذ مثالاً على ذلـــك تشـــرد زمـــر السلفون الفعالة وفق المعادلة:

$$A\text{-}SO_3H + H_2O \leftrightarrow A\text{-}SO_3^- + H_3O^+$$

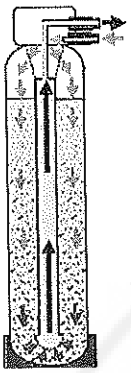
تحدث بعد ذلك عمليات تبادلٍ تنافسيٍ عند مرور الطور المتحرك الذي يحتوي أكثر من شاردة (مثـــل X^+, Y^+) وذلك وفق المعادلات التالية:

$$A\text{-}SO_3H/H_2O + X^+ \leftrightarrow A\text{-}SO_3X + H_3O^+ \qquad \frac{[A\text{-}SO_3X] \cdot [H_3O^+]}{[A\text{-}SO_3H/H_2O] \cdot [X^+]} = K_{A1}$$

$$A\text{-}SO_3H/H_2O + Y^+ \leftrightarrow A\text{-}SO_3Y + H_3O^+ \qquad \frac{[A\text{-}SO_3Y] \cdot [H_3O^+]}{[A\text{-}SO_3H/H_2O] \cdot [Y^+]} = K_{A2}$$

يأخذ ثابت التبادل الشاردي K_A للأيونات الموجودة في الطور المتحرك قيماً مختلفة استناداً للعوامل التالية:

- الشحنة.
- نصف قطر الشاردة.



الشكل 1-2

ويحدث بذلك شحنٌ للمبادل الشاردي بأحد الكاتيونات على حساب الأخرى.

عندما يستنفذ المبادل الكاتيوني (Exhausted) (épuisé)، أي عندما يتم استبدال جميع مواقع المبادل الشاردي بالكاتيونات (أو بالأنيونات في حال المبادل الشاردي الأنيوني)، يصار بعدها إلى إزاحة هذه الكاتيونات وفق موقع ثابت التوازن وحسب قانون فعل الكتلة بعملية تسمى إعادة تنشيط (Regeneration) المبادل الشاردي.

4. أنواع المبادلات الشاردية (Types of ion exchangers) Les types des échangeurs ioniques):

1.4. ريزينات التبادل الكاتيونية الحمضية القوية:

تعد زمر السلفون الزمر الفعالة هنا، حيث تكون شوارد الهيدروجين المرتبطة بهذه الزمر قادرةً على التبادل مع كاتيونات الماء وتحوّل بذلك الأملاح المعتدلة إلى الحموض الموافقة وفق دورة التفاعل التالية التي تعبر فيها R^1 عن الزمر السلفونية:

$$H\text{-}R^1 + NaCl \leftrightarrow Na\text{-}R^1 + HCl$$

$$2H\text{-}R^1 + CaCl_2 \leftrightarrow Ca\text{-}R^1{}_2 + 2HCl$$

$$2H\text{-}R^1 + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Mg\text{-}R^1{}_2 + H_2CO_3$$

ينشّط هذا المبادل بواسطة حمضٍ معدني مثل محلول حمض الكبريت بتركيز (2-6% w/w) أو محلول حمض كلور الماء (4-10% w/w)، ويمكن أن تترسب كبريتات الكالسيوم المتشكلة لدى التنشيط بحمض الكبريت على الريزين مؤديةً إلى تخميله. تُمثَل عملية التنشيط بالمعادلات التالية:

$$Ca\text{-}R^1{}_2 + 2HCl \leftrightarrow 2H\text{-}R^1 + CaCl_2$$

$$2Na\text{-}R^1 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2H\text{-}R^1 + Na_2SO_4$$

يستخدم بالإضافة للمبادل الكاتيوني الحمضي القوي بشكله الهيدروجيني (المذكور أعلاه)، مبادلٌ كاتيوني حمضي قوي بشكله الصوديومي، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا المبادل:

دورة التفاعل:

$$2Na\text{-}R^1 + CaCl_2 \leftrightarrow Ca\text{-}R^1{}_2 + 2NaCl$$

$$2Na\text{-}R^1 + MgSO_4 \leftrightarrow Mg\text{-}R^1{}_2 + Na_2SO_4$$

$$2Na\text{-}R^1 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca\text{-}R^1{}_2 + Na_2CO_3$$

دورة التنشيط: ويستخدم هنا محلولٌ من كلوريد الصوديوم

$$Mg\text{-}R^1{}_2 + 2NaCl \leftrightarrow 2Na\text{-}R^1 + MgCl_2$$

$$Ca\text{-}R^1{}_2 + 2NaCl \leftrightarrow 2Na\text{-}R^1 + CaCl_2$$

نلاحظ مما سبق أن من المبادلات الكاتيونية ما يستبدل شوارد الكالسيوم والمغنزيوم بشوارد الصوديوم، وهذا من شأنه رفع تركيز الأملاح المنحلة في تيار الماء الناتج وخفض قساوته، ومنها ما يستبدل هذه الشوارد بشوارد الهيدروجين، وهذا من شأنه رفع تركيز شوارد الهيدروجين وخفض قساوة المياه الناتجة. يتم تعديل ارتفاع تركيز شوارد الهيدروجين باستخدام مبادل شاردي أنيوني هيدروكسيلي يستبدل الشوارد السالبة بشوارد الهيدروكسيل.

2.4. ريزينات التبادل الكاتيونية الحمضية الضعيفة:

تعد زمر الكربوكسيل الزمر الفعالة هنا، حيث تكون شوارد الهيدروجين المرتبطة بهذه الزمر قادرةً على التبادل مع كاتيونات الماء وفق دورة التفاعل التالية التي تعبر فيها R^2 عن الزمر الكربوكسيلية:

$$H\text{-}R^2 + NaHCO_3 \leftrightarrow Na\text{-}R^2 + 2H_2CO_3$$

$$H\text{-}R^2 + NaOH \leftrightarrow Na\text{-}R^2 + H_2O$$

$$2H\text{-}R^2 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca\text{-}R^2{}_2 + H_2CO_3$$

$$2H\text{-}R^2 + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Mg\text{-}R^2{}_2 + H_2CO_3$$

ينشّط هذا المبادل بواسطة حمضٍ معدني مثل محلول حمض الكبريت بتركيز (0.5-0.7% w/w) أو محلول حمض كلور الماء (1-4% W/W)، ويمكن أن تترسب كبريتات الكالسيوم المتشكلة لدى التنشيط بحمض الكبريت على الريزين مؤديةً إلى تخميله. تُمثَل عملية التنشيط بالمعادلات التالية:

$$Ca\text{-}R^2{}_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2H\text{-}R^2 + CaSO_4$$

$$Mg\text{-}R^2{}_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2H\text{-}R^2 + MgSO_4$$

$$2Na\text{-}R^2 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2H\text{-}R^2 + Na_2SO_4$$

يستخدم بالإضافة للمبادل الكاتيوني الحمضي الضعيف بشكله الهيدروجيني (المذكور أعلاه)، مبادلٌ كاتيوني حمضي ضعيف بشكله الصوديومي، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا المبادل:

دورة التفاعل:

$$2Na\text{-}R^2 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca\text{-}R^2{}_2 + 2NaHCO_3$$

$$2Na\text{-}R^2 + Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow Mg\text{-}R^2{}_2 + 2NaHCO_3$$

دورة التنشيط: ويستخدم هنا محلولٌ من كلوريد الصوديوم

$$Ca\text{-}R^2{}_2 + 2NaCl \leftrightarrow 2Na\text{-}R^2 + CaCl_2$$

لا تقوم هذه المبادلات بفصل الأملاح المعتدلة، ولا تعمل عند قيم (pH<5). تستخدم هذه المبادلات في مجالات التطرية ونزع القلوية، ويترافق استخدامها مع الريزينات الكاتيونية الحمضية القوية.

3.4. ريزينات التبادل الأنيونية الأساسية القوية:

تعد زمرة الأمونيوم الزمرة الفعالة هنا، حيث تكون شوارد الهيدروكسيل المرتبطة بهذه الزمر قادرةً على التبادل مع أنيونات الماء وبالتالي نزع جميع الحموض اللاعضوية الشائعة وفق دورة التفاعل التاليـــة التي تعبر فيها R^3 عن زمر الأمونيوم:

$$R^3\text{-}OH + HCl \leftrightarrow R^3\text{-}Cl + H_2O$$
$$R^3\text{-}OH + HNO_3 \leftrightarrow R^3\text{-}NO_3 + H_2O$$
$$2R^3\text{-}OH + H_2SO_4 \leftrightarrow R^3{}_2\text{-}SO_4 + 2H_2O$$
$$R^3\text{-}OH + H_2CO_3 \leftrightarrow R^3\text{-}HCO_3 + H_2O$$
$$R^3\text{-}OH + H_2SiO_3 \leftrightarrow R^3\text{-}HSiO_3 + H_2O$$

ينشّط هذا المبادل بواسطة محلولٍ ممددٍ من ماءات الصـــوديوم بتركيـــز (4% w/w) أو (2-8% v/v). يمكن استخدام حمضٍ قوي مثل حمض كلور الماء لإزاحة الحموض الضعيفة المتشـــكلة بالمعـــادلتين الأخيرتين. تُمثَل عملية التنشيط بالمعادلات:

$$R^3\text{-}Cl + NaOH \leftrightarrow R^3\text{-}OH + NaCl$$
$$R^3\text{-}NO_3 + NaOH \leftrightarrow R^3\text{-}OH + NaNO_3$$
$$R^3{}_2\text{-}SO_4 + 2NaOH \leftrightarrow R^3\text{-}OH + Na_2SO_4$$
$$R^3\text{-}HCO_3 + NaOH \leftrightarrow R^3\text{-}OH + NaHCO_3$$
$$R^3\text{-}HSiO_3 + NaOH \leftrightarrow R^3\text{-}OH + NaHSiO_3$$

يستخدم بالإضافة للمبادل الأنيوني الأساسي القوي بشكله الهيدروكسيلي (المذكور أعلاه)، مبادلٌ أنيونيٌ أساسي قوي بشكله الكلوري، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا المبادل:

دورة التفاعل:

$$2R^3\text{-}Cl + Na_2SO_4 \leftrightarrow R^3{}_2\text{-}SO_4 + 2NaCl$$

دورة التنشيط: يحوي محلول التنشيط تركيز (1%) ماءات صـــوديوم و(10%) كلوريد الصوديوم.

$$R^3{}_2\text{-}SO_4 + 2NaCl \leftrightarrow 2R^3\text{-}Cl + Na_2SO_4$$

4.4. ريزينات التبادل الأنيونية الأساسية الضعيفة:

تعد زمرة الأمين الثالثية الزمرة الفعالة هنا، ويستخدم هذا النوع من المبادلات بشكلٍ رئيسي في تعديل الحموض اللاعضوية، ولا يملك أي تأثيرٍ على الحموض الضعيفة كحمض الكربون وحمض السيليس. تجري دورة التفاعل وفق ما يلي حيث تعبر R^4 عن زمر الأمين الثالثية:

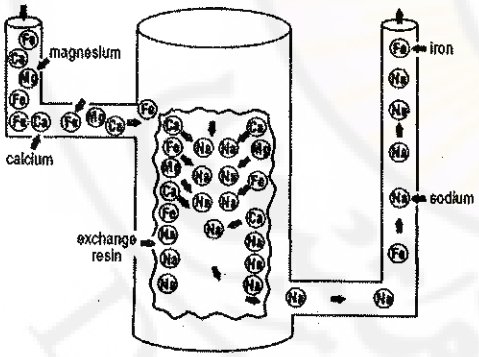
$$R^4 + HCl \leftrightarrow R^4\text{-}HCl$$

ينشّط هذا المبادل بعد استنزافه بواسطة ماءات الصوديوم أو الأمونياك حسب دورة التنشيط التالية:

$$R^4\text{-}HCl + NaOH \leftrightarrow R^4 + NaCl + H_2O$$
$$R^4\text{-}HCl + Na_2CO_3 \leftrightarrow R^4 + NaCl + NaHCO_3$$

5. تطبيقات المبادلات الشاردية في تنقية ومعالجة المياه للاستخدامات المختلفة:

1.5. تطرية المياه (Water Softening) (L'adoucission de l'eau):

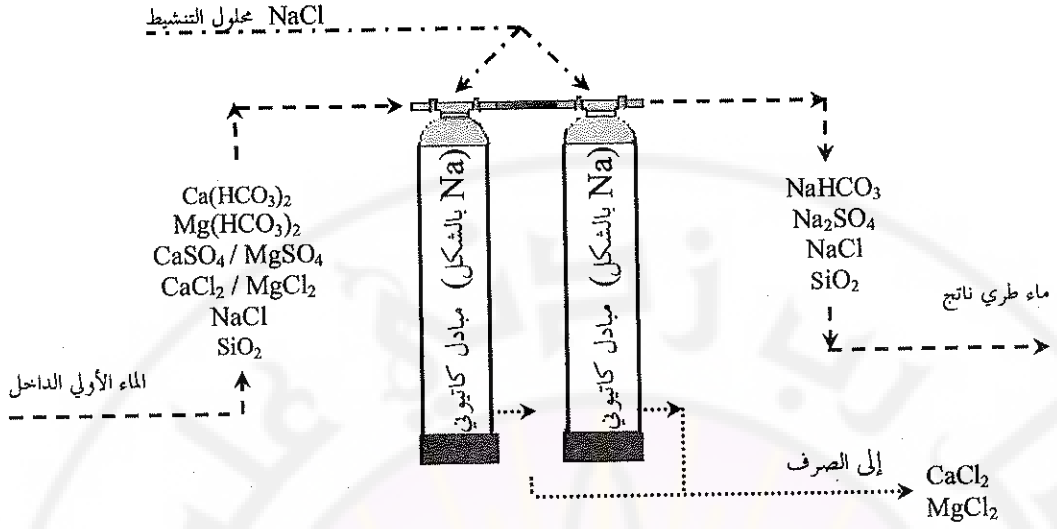


الشكل 2-2

كانت عملية تطرية المياه التطبيق الصناعي الأول الذي استخدمت فيه المبادلات الشاردية، حيث اقترحت هذه الطريقة لأول مرةٍ من قبل Gans في عام 1905. أما اليوم، فتعد تطرية المياه من أكثر تطبيقات المبادلات الشاردية شيوعاً واستخداماً.

تتضمن هذه العملية تمرير الماء الحاوي على الشوارد المسببة للقساوة (شوارد الكالسيوم والمغنزيوم) خلال عمودٍ حاوٍ على ريزين تبادل كاتيوني حمضي قوي بشكله الصوديومي، فتُستبدل شوارد الكالسيوم والمغنزيوم بعددٍ مكافئٍ من شوارد الصوديوم /الشكل 2-2/. يجب أن ينشط مطري المياه (Softener) (L'adoucisseur) عند استنفاذه وذلك بتمرير محلولٍ ذي تركيزٍ مرتفعٍ من أملاح الصوديوم مثل كلوريد الصوديوم /الشكل 3-2/.

يجب الأخذ بالحسبان أنه لا تؤثر عملية تطرية المياه في محتواها من السيليكا، ولا تؤثر أيضاً في قلوية المياه.



الشكل 3-2

تتميز عملية تطرية المياه بعدة فوائد منها:

- موازنة جيدة للشوارد.
- تشغيلٌ بسيطٌ بتكلفةٍ قليلة.
- لا تشكل منتجات الصرف عبئاً كبيراً على البيئة.
- لا يؤثر تغيير سرعة تدفق المياه كثيراً في مواصفات المياه الناتجة.

تستخدم المياه الناتجة عن عملية التطرية في كثيرٍ من التطبيقات نذكر منها:

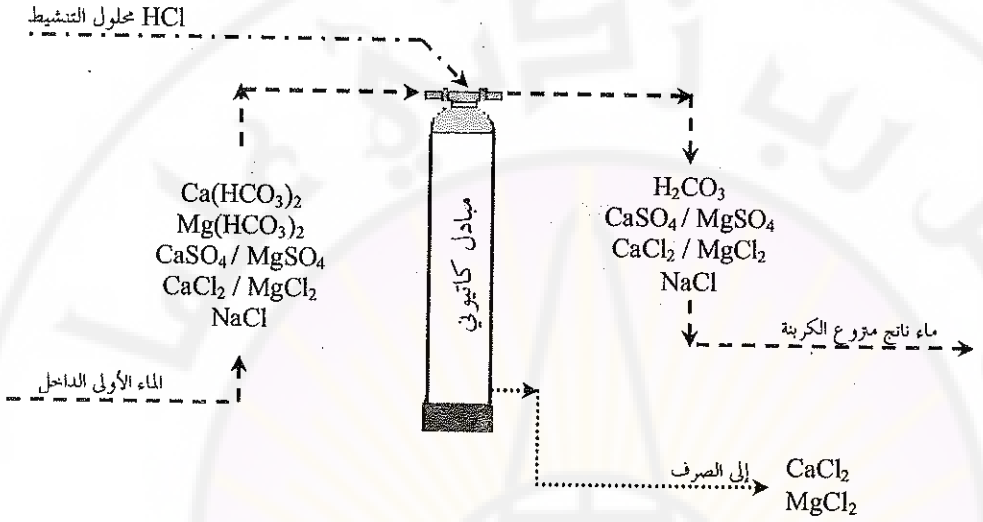
- تجنب تشكل الكلس في المراجل، المسخنات، الغسالات... .
- الحد من تشكل الزبد الذي يمكن أن يتشكل بتفاعل شوارد الكالسيوم والمغنزيوم مع الحموض الدسمة في الصابون (الصناعات النسيجية، الغسالات...).
- تجنب تشكل البقع الرديئة على الأدوات الزجاجية والمرايا.
- المعالجة المسبقة لتيار الماء الداخل على وحدة الضغط الأسموزي العكوس لتجنب انسداد أغشيتها.

2.5. نزع كربنة المياه (Water Decarbonization) (Décarbonisation de l'eau):

تعد هذه التقانة شكلاً من أشكال نزع الأملاح الجزئية، وهي مصممةٌ لإزالة قساوة المياه الكربوناتية فقط، ويحدث ذلك باستخدام ريزين كاتيوني خاص يزيل بشكلٍ حصري القساوة المؤقتة المسؤولة عن التكلس ويبقي في تيار الماء الناتج القساوة الأخرى التي تعطي الطعم المميز للمياه. تنشط هذه الوحدة باستخدام حمض معدني /الشكل 4-2/.

تستخدم مثل هذه التقانة لمعالجة المياه بقصد استخدامها في إنتاج المشروبات الغازية، تخمير القهوة، وفي إنتاج المكعبات الثلجية، حيث تحتفظ المياه الناتجة عنها بطعمها بينما نتخلص من مشكلة ترسب

الكلس على عناصر التسخين في الآلات، كما يؤدي المحتوى الملحي المنخفض لهذه المياه إلى الحصول علـــى مكعباتٍ ثلجية شفافةٍ تماماً وتتجمد بشكلٍ أسرع.



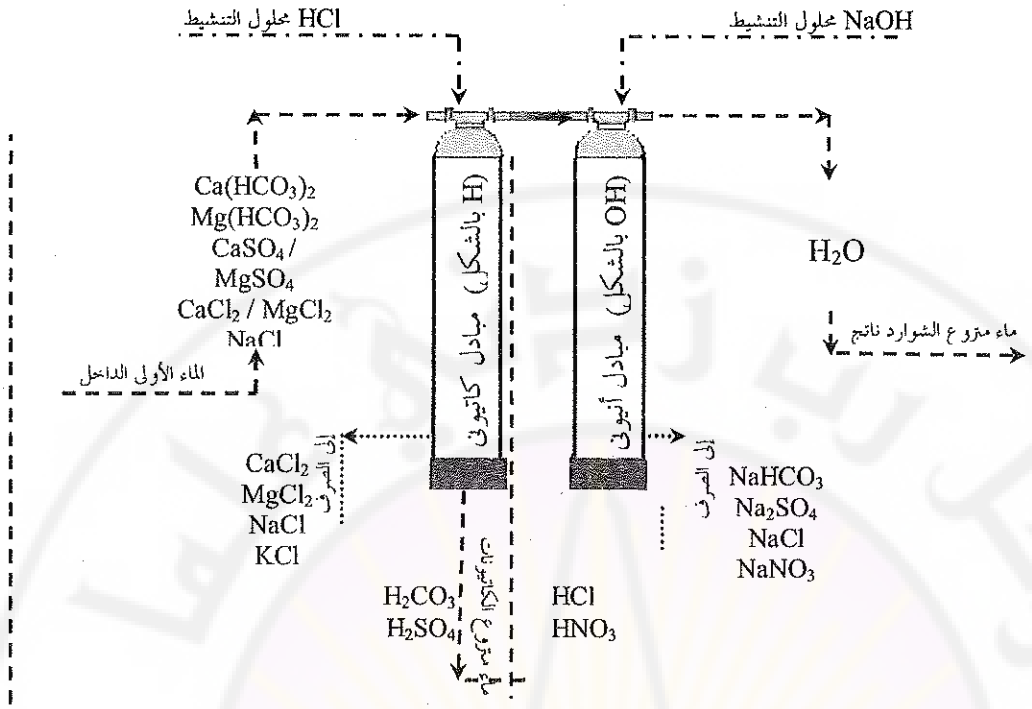
الشكل 4-2

3.5. المياه منـــزوعة الشوارد DIW (Deionized Water) (L'eau déionisée):

تتطلب العديد من التطبيقات الصناعية والمخبرية استخدام مياه فائقة النقاوة UPW (Ultra Pure Water) والتي تكون خاليةً من جميع الملوثات وبشكلٍ خاص من جميع الشوارد الموجبة والسالبة على حدٍ سواء. تدعى هذه التقانة بتقانة نزع الشوارد (Deionization) أو نزع الأمـــلاح (Desalination) أو (Demineralization) التي يمكن أن تتحقق باستخدام إحدى وحدتي المبادلات الشاردية التاليتين:

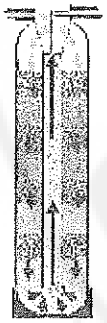
1.3.5. سرير نـــزع الشـــوارد المـــزدوج (Twin Bed Deionization) Déionisation du lit (jumelé):

تتكون هذه الوحدة من برجين، يحوي الأول ريزين تبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني، بينما يحوي البرج الثاني ريزين تبادل أنيوني بالشكل الهيدروكسيلي /الشكل 5-2/. يتدفق لقيم المياه ماراً على المبادل الكاتيوني لتتبادل جميع الكاتيونات فيه بشوارد الهيدروجين، ثم يتابع تيار المياه منزوعة الكاتيونات مسيره إلى المبادل الأنيوني لتتبادل جميع الأنيونات فيه بشوارد الهيدروكسيل التي تتحد مع شوارد الهيدروجين لتشكيل جزيئات الماء.



الشكل 5-2

2.3.5. سرير نـزع الشـوارد المخـتلط (Mixed Bed Deionization) (Déionisation du lit mélangé):



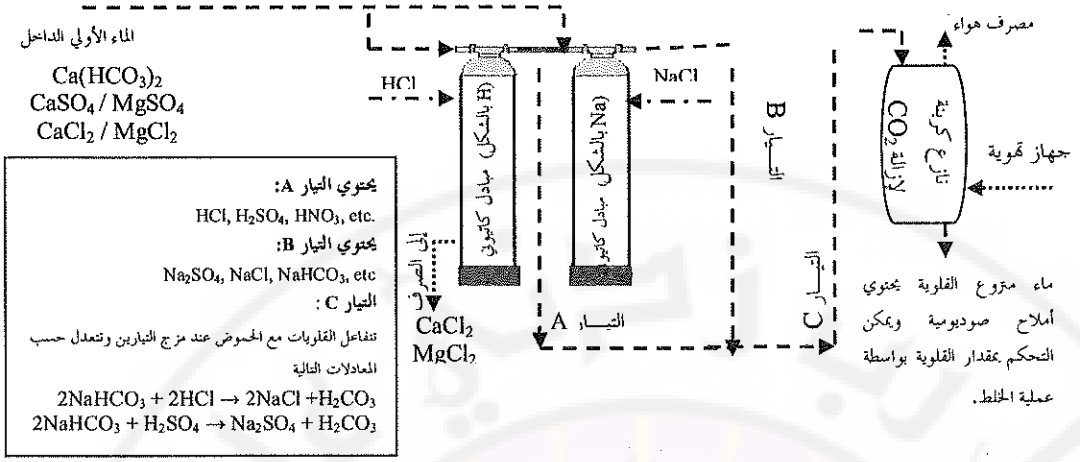
الشكل6-2

تتكون هذه الوحدة من برج نزع شواردٍ وحيد يحوي بنفس الوقت ريزين تبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني، وريزين تبادل أنيوني بالشكل الهيدروكسيلي ممتـزجين بشـكلٍ جيـد /الشكل 6-2/. يجعل مزيج المتبادلين هذه الوحدة مكافئةً لسلسلةٍ طويلـةٍ مـن الوحـدات مزدوجة السرير السابقة مما يعطي نوعية مياهٍ أجود. ولكن تعتبر هذه الوحدات أكثر حساسيةً تجاه الشوائب المحتواة في تيار الماء الداخل، وتكون عملية تنشيطها (بواسطة حمـض كلـور الماء/ماءات الصوديوم) أكثر تعقيداً من وحدات السرير المزدوج.

تستخدم وحدات السرير المختلط للوصول بالمياه إلى مستوياتٍ أعلى من النقاوة كمرحلـة معالجـةٍ إضافيةٍ بعد مرورها على وحدات نزع الشوارد ذات السرير المزدوج أو على وحدات التناضح العكسي.

4.5. نزع الشوارد الجزئي (Partial Desalination) (La désalination partielle):

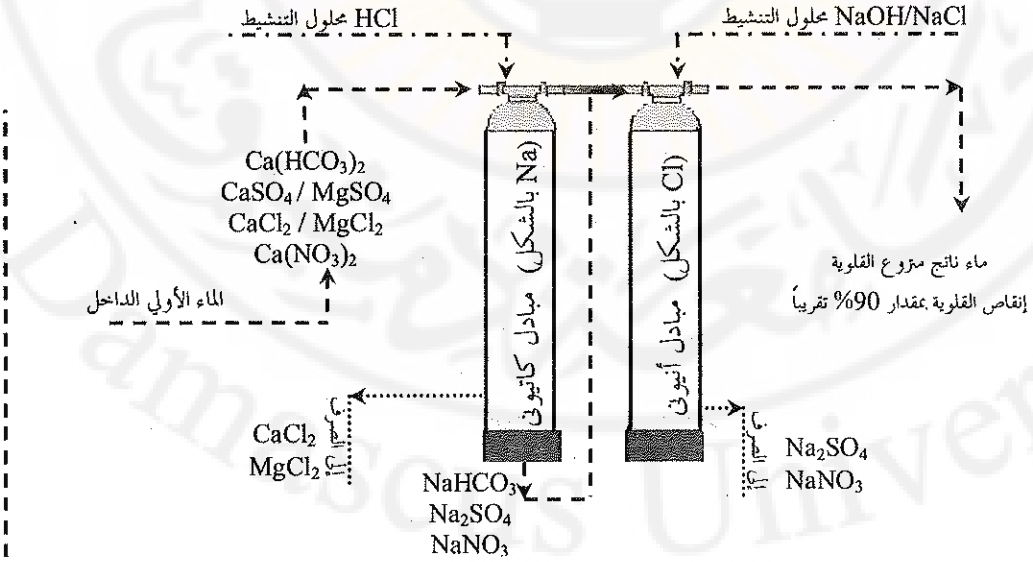
تجمع هذه التقانة بين (ريزين كاتيوني هيدروجيني قوي) وريزين تطرية (كاتيوني صوديومي قـوي)، ويمكن أن يكون هذان المتبادلان في برجٍ واحدٍ بشكلٍ مختلط أو يوضع كلٌ منهما في برجٍ منفصـل، يتبـع ذلك عملية طرد غاز ثاني أكسيد الكربون /الشكل 7-2/. لا تكون المياه الناتجة صالحةً للشـرب وإنمـا للاستخدامات التي يتجنب تشكل الكلس فيها.



الشكل 7-2

5.5. نزع القلوية (Dealkalization) (Déalcalisation):

تتكون هذه الوحدة من برجين، يحوي الأول ريزين تبادل كاتيوني حمضي قوي بالشكل الصوديومي، بينما يحوي البرج الثاني ريزين تبادل أنيوني أساسي قوي بالشكل الكلوري. يتدفق لقيم المياه ماراً على المبادل الكاتيوني لتتبادل جميع الكاتيونات فيه بشوارد الصوديوم، ثم يتابع تيار المياه مسيره إلى المبادل الأنيوني لتتبادل جميع الأنيونات فيه بشوارد الكلوريد لينتج عن ذلك مياه متروعة القلوية تحوي جزيئات كلوريد الصوديوم فقط /الشكل 8-2/.



الشكل 8-2

6.5. إزالة النترات (Nitrate Removal) (L'enlèvement du Nitrate):

تعتبر تقانة التبادل الأنيوني الطريقة الأسهل والأقل كلفةً لإزالة النترات من المياه، ويتم ذلك باستخدام ريزين تبادل أنيوني بشكله الكلوري. ينشّط هذا المبادل بمحلولٍ ملحي.

7.5. كسح المواد العضوية (Organic Scavenging) (Le ravalement organique):

صممت هذه الوحدات أساساً للتخلص من الملوثات العضوية الطبيعية الموجودة في الماء، حيث تكون هذه الملوثات عبارةً عن مركباتٍ ضعيفة التشرد يمكن أن تسبب انسداد ريزينات التبادل الشاردي أو أغشية وحدات الضغط الأسموزي العكوس لتوقف عملها. تتألف هذه الوحدات من ريزينات تبادل أنيوني أساسية قوية واسعة المسامات بشكلها الكلوري. تنشط هذه المبادلات عند استنفاذها باستخدام محلول 10% من كلوريد الصوديوم.

8.5. التعقيم بالتبادل الشاردي (Ion Exchange Disinfection) (La désinfection d'échange ionique):

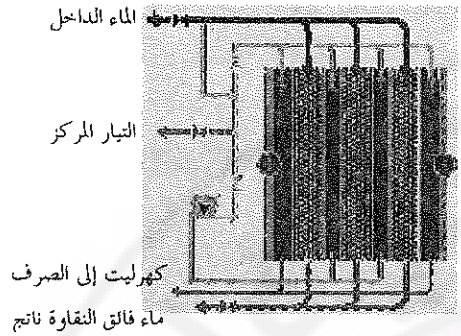
يعود التعقيم بالتبادل الشاردي أساساً إلى التعقيم باليود، حيث تتألف هذه التقانة من ريزينات تبادل أنيونية يمكن أن تكون بشكل يوديد ثلاثي أو بشكل يوديد خماسي. صممت هذه المبادلات لتثبيط الفيروسات، البكتيريا والعوامل الممرضة، وعلى الرغم من أن المبادلات اليودية فعالةٌ ومناسبة إلا أن ما يحد من انتشارها هو سعرها شديد الارتفاع.

6. **تشغيل المبادلات الشاردية:** يمر تشغيل المبادلات الشاردية بالمراحل التالية:

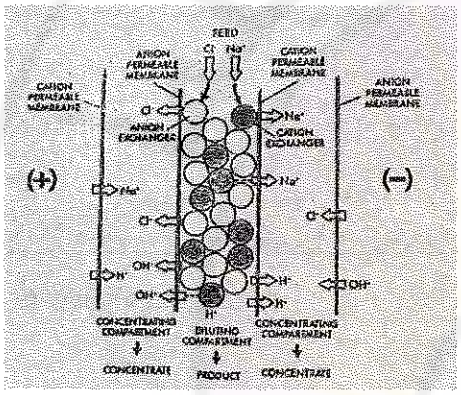
- دورة التفاعل: يتدفق الماء المراد معالجته باتجاه الأسفل عبر سرير المبادل، ويسير التبادل حتى استنزاف المبادل.
- دورة الغسيل العكسي (Backwash): يغسل المبادل بتيارٍ صاعدٍ من الماء. يضبط التدفق بشكلٍ يسمح للريزين بالتمدد دون حمله خارجاً. تنظف هذه العملية الريزين من الدقائق المترسبة ويفرغ الناتج مع الصرف.
- دورة التنشيط: تمرر المادة المنشطة بالتركيز اللازم بتدفقٍ بطيء وتيارٍ هابط عبر المبادل الخامل، حيث تنتزع الشوارد المستبدلة خلال دورة التفاعل.
- دورة الغسيل البطيء: يغسل فيها المبادل من بقايا مواد التنشيط بتيار ماءٍ هابطٍ وبطيء.
- دورة الغسيل العكسي ثم دورة الغسيل السريع.

7. تقانة نزع الشوارد الكهربائي EDI (Electro deionization):

تعتبر تقانة EDI تقانةً جذابةً بديلةً عن مبـــادلات نزع الشوارد ذات السرير المخـــتلط أو ذات الســـرير المزدوج وذلك من أجل الحصول على المياه فائقة النقاوة (UPW) دون الحاجة لإعادة التنشيط باستخدام المواد الكيميائية، حيث يستخدم تيارٌ كهربائي لإعادة تنشيط المبادلات الشاردية بشكلٍ مستمر.



تعد تقانة EDI تقانة نزع شـــوارد مستمرة تجمع بين تقانتي التفريق الكهربائي الغشائي ED (Electrodialysis) والتبادل الشاردي IE.



الشكل 9-2

تتألف هذه الوحدة من عددٍ معينٍ من الخلايا ثنائية الغرفة، موضوعةٍ بين الكترودين. في داخل كل خليـــةٍ نوعان مـــن الغـــرف، غرفـــة التمديـــد D (Dilute chamber) نحصل من خلالها علـــى المـــاء مـــنزوع الشوارد، وغرفة التركيز C (Concentrate) لجمـــع وإزالة الشوارد الملوثة غير المرغوب بها.

يوضع في غرفة التمديد D مبادلٌ شاردي مؤلفٌ من مزيج ريزيناتٍ كاتيونيةٍ وأنيونية بشكل حبيبات، ويقع هذا المبادل الشاردي بين غشائين، غشاءٌ كاتيوني مصممٌ خصيصاً للسماح بهجرة الكاتيونات فقـــط، وغشاءٌ أنيوني مصممٌ خصيصاً للسماح بهجرة الأنيونات فقط لا يمرران جزيئات الماء.

ينشط سرير المبادلات الشاردية بشكلٍ مستمرٍ وذلك بتطبيق تيارٍ كهربائي DC بين الخلايا، حيـــث يسبب الكمون المتولد انقسام جزيئات الماء لشوارد الهيدروجين وشوارد الهيدروكسيل التي ترتبط في مواقع الريزين الكاتيوني والأنيوني، وتهاجر هذه الشوارد أيضاً خلال الريزينات الموافقة بشكلٍ مســـتمر منجذبـــةً بواسطة شحنة كلٍ من الالكترودات لتصل بذلك إلى أغشيتها الموافقة وتنفذ منها لتصل إلى غرفة التركيـــز C، فتتحد عندئذٍ شوارد الهيدروكسيل وشوارد الهيدروجين مرةً أخرى لتشكيل الماء.

عندما يحتوي تيار الماء الداخل على شوارد ملوثة، تعاني هذه الشوارد تفـــاعلات اســـتبدالٍ بشـــوارد الهيدروجين والهيدروكسيل كما يحدث في وحدة نزع الشوارد بالسرير المختلط، ثم تهاجر الشوارد الملوثـــة هذه نحو الأغشية منتقلةً خلال الريزينات حبيبةً فحبيبة لتنفذ عبر الغشاء وتدخل إلى الغرفة C (كما يحـــدث لشوارد الهيدروجين والهيدروكسيل المذكور أعلاه). تحتجز هذه الشوارد الملوثة في التيار المركز ولا تستطيع الهجرة نحو الالكترودات لأن الأغشية التي تخص الغرف المجاورة تعترض طريقها. يخرج بعد ذلـــك التيـــار المركز من الشوارد الملوثة من العادم ليعاد تدويره باستخدام مضخة بعد إزالة الشوارد الملوثة.

يحتاج الماء الداخل إلى هذه الوحدة معالجةً مسبقةً بنظام ضغط أسموزي عكوس مثلاً، فيجب أن يكون خالياً من الدقائق المعلقة (بسبب عدم وجود إمكانية للغسيل العكسي)، وأن يكون ذا محتوى ملحي غير مرتفع. تزيل مثل هذه التقانة أكثر من 99% من الشوارد لتنتج مياه فائقة النقاوة (18Mohm-Cm) ذات ناقلية (0.2µS/Cm) بمردودٍ يصل إلى 80-95%، وتزيل 99.5% من الأملاح، 95-99% من السيليكا، 99% من CO_2، 96% من البور.

تعتبر تقانة EDI صديقةً للبيئة وذات تكاليف معقولة بالمقارنة مع التبادل الشاردي لإنتاج UPW المستخدم في الصناعات الغذائية، الدوائية، البتروكيميائية، الورقية، الكيميائية، أنصاف النواقل، وفي المشافي ومحطات توليد الطاقة والمراجل البخارية.

ثانياً: التناضح العكسي "الضغط الأسموزي العكوس" RO (Reverse Osmosis) (L'Osmose inverse)

1. مقدمـــــة:

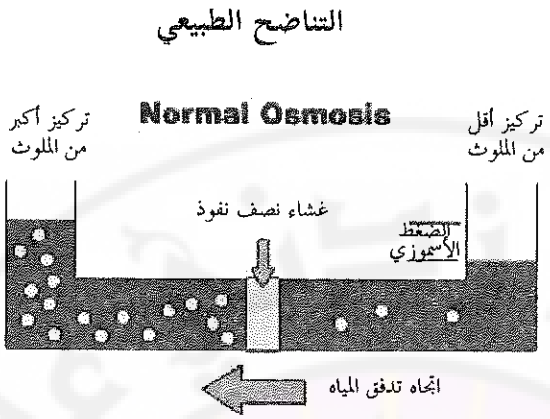
عُرفت تقانة التناضح العكسي التي تعتمد على الأغشية نصف النفوذة منذ أكثر من قرنٍ مضى، ولكنها لم تصبح تقانةً مستخدمةً تجارياً حتى بدايات الستينات من القرن الماضي بعد تطوير أغشيةٍ خاصة، أما اليوم فتنتشر انتشاراً واسعاً في العديد من التطبيقات الصناعية والمنزلية.

تعتبر تقانة التناضح العكسي تقانةً فيزيائيةً بحتة إذا ما قورنت بتقانة التبادل الشاردي، ويمكن أن نعرّف هذه العملية بأنها عبارةٌ عن تقنية ترشيحٍ غشائية، يُطبَّق فيها ضغطٌ مرتفع على السائل الحاوي تركيزاً ملحياً أكبر، ثم إجبار هذا السائل على النفاذ عبر غشاءٍ نصف نفوذ (Semi Permeable Membrane) (Une membrane semi perméable) من خلال مساماتٍ شديدة الصغر تصل أقطارها حتى (0.0001µm).

2. مبدأ عمل هذه التقانة:

1.2. التناضح الطبيعي (Normal osmosis) (L'osmose normale):

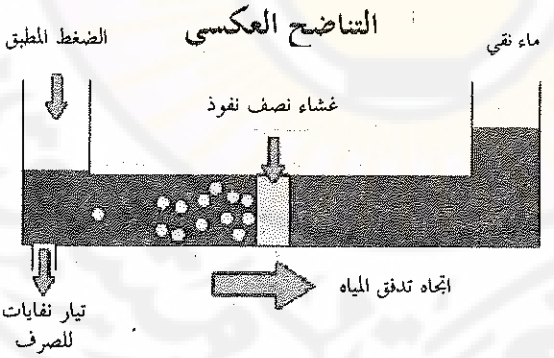
عندما يَفصل غشاءٌ نصف نفوذ بين محلولين مائيين مختلفين من حيث تركيز الأملاح فيهما، يتدفق الماء النقي من خلال الغشاء نصف النفوذ من المحلول الأقل تركيزاً باتجاه المحلول ذي التركيز الملحي الأعلى دون تأثير أي قوى خارجية مؤدياً إلى تمديده وازدياد حجمه /الشكل 10-2/. تعرف هذه العملية بالضغط الأسموزي (الاستقلاب في الخلايا)، وتتوقف هذه العملية لدى الوصول إلى الضغط الأسموزي في المحلول وتدعى الحالة عندها بالتوازن الأسموزي.



الشكل 10-2

2.2. التناضح العكسي (Reverse Osmosis) (L'Osmose inversée):

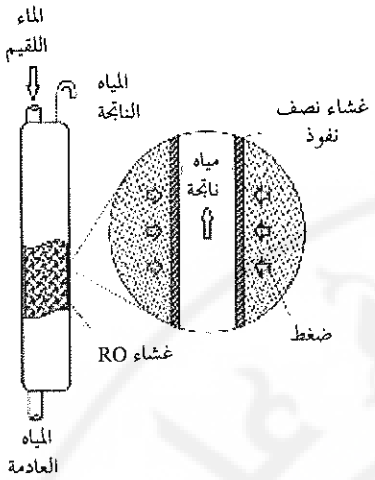
إذا عكسنا العملية السابقة بتطبيق ضغطٍ خارجيٍ معاكس على المحلول المركز كافٍ للتغلب على الضغط الأسموزي، فيتدفق الماء النقي عبر مسامات الغشاء في الاتجاه المعاكس، من المحلول الأكثر تركيزاً إلى المحلول ذي التركيز الملحي الأقل بحيث يبقى المحلول الملحي المركز في الطرف الثاني من الغشاء /الشكل 11-2/، وتدعى العملية عندئذٍ بالتناضح العكسي. يدعى المحلول المُرشّح بالمحلول النافذ (Permeate) (Pénétré)، أما المحلول الآخر فيدعى المحلول المركّز (Concentrate).



الشكل 11-2

يمكن أن تشكّل جزيئات الماء روابط هيدروجينيةً مع مادة الغشاء، ولكنها مع ذلك تستطيع النفاذ عبر المسامات الميكروسكوبية للغشاء نتيجة الضغط المطبق لأنها تعد من أصغر الجزيئات الموجودة بالشكل السائل.

تؤدي مسامات الغشاء نصف النفوذ دور المرشح الذي يستطيع إزالة الكثير من الشوائب، فتمنع هذه المسامات معظم المواد العضوية التي تمتلك وزناً جزيئياً أكبر من (100) من النفاذ، وبذلك نستطيع التخلص من الزيوت، البكتيريا، الفيروسات والكثير غيرها من الملوثات العضوية.



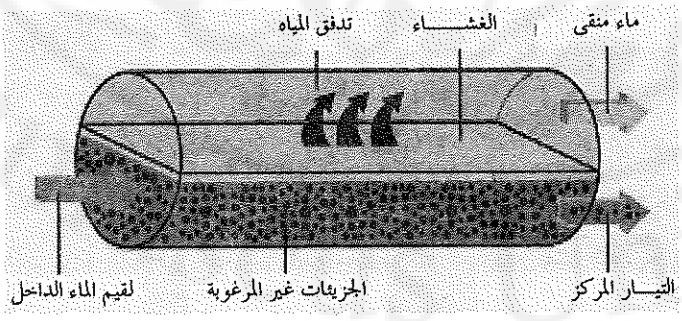
الشكل 12-2

تُمنع الشوارد الموجودة في المياه من النفاذ عبر مسامات الغشاء بآليةٍ تتعلق بتكافؤاتها، حيث تُصد هذه الشوارد نتيجة حدوث تآثرات عزلٍ كهربائية (Dielectric Interactions)، فتُصد الشوارد ذات الشحنة الأكبر بمسافةٍ أبعد عن سطح الغشاء من الشوارد الأقل منها شحنةً مما يجعل التخلص من الشوارد متعددة التكافؤ أسهل من الأحادية. لا تُحتجز جميع الشوارد الموجودة في المياه بنسبة 100% وإنما يستطيع (1-2%) منها النفاذ عبر المسامات، ويعتمد ذلك على حجم هذه الشوارد وقطر مسامات الغشاء. لذلك، تستخدم سلسلة من عدة أغشية تناضح عكسي أو تستخدم تقانتا التناضح العكسي ثم نزع الشوارد بالمبادل الشاردي ذي السرير المختلط للحصول على مياهٍ فائقة النقاوة UPW.

بالرغم من أن وحدات التناضح العكسي تستطيع نبذ جميع الشوائب الموجودة في المياه، إلا أنه يلاحظ انسياب كلٍ من الغازين، الأكسجين وثاني أكسيد الكربون (اللذين يعتبران أصغر من جزيئات الماء أبعاداً) عبر مسامات الغشاء، وهذا يعني انحفاظ الأكسجين الطبيعي في الماء بعد المعالجة.

3.2. الدور الوظيفي:

يتدفق الماء اللقيم (Feed Water) (l'eau alimentée) عبر غشاء دخول للحماية إلى المعزز حيث يُدفع بالضغط المرافق عبر الغشاء نصف النفوذ. ينفذ الماء النقي متدفقاً عبر الغشاء ويمكن استخدامه بشكلٍ مستمر، أما الأملاح المتبقية في المحلول المركز تصرف أو يصار إلى توظيفها في استخداماتٍ داخليةٍ بعد تخفيف محتواها من خلال معالجاتٍ مركزة. يوضح /الشكل 13-2/ آلية العمل.

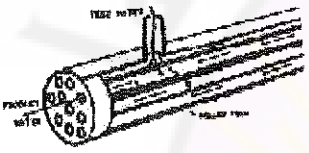


الشكل 13-2

لا يستمر عمل تقانة التناضح العكسي دون إزالة الملوثات التي تسد الغشاء شيئاً فشيئاً بـــالأملاح والشوائب الأخرى، مما يتطلب زيادة الضغط المطبق أكثر فأكثر لإجبار المياه على المرور عـــبر مســـامات الغشاء. ولحل هذه المشكلة، يصمم الغشاء نصف النفوذ ليقوم بتجزئة تيار الماء اللقيم إلى تيارين، تيارٌ أول تجرى عليه المعالجة ليصبح نقياً، وتيارٌ آخر يستخدم لغسل وإخراج الدقائق المنبوذة من قبل الغشاء.

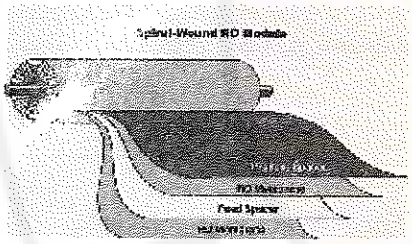
3. أنواع الأغشية المستخدمة (Membrane types) (Les types des membranes):

تصنّع معظم الأغشية المستخدمة في تقانة التناضح العكسي مصنوعةً من البولي أميد، أو البولي سلفون، أو من أسيتات السيللوز، وتتميز هذه الأغشية بإمراريتها العالية وثباتها الكيميائي وسرعة نبذها للأمـــلاح، كما يمكنها العمل ضمن مجالٍ كبيرٍ للـــ pH يمتد من (2-12). يوجد نوعان من أغشية الضغط الأسمـــوزي شائعا الاستخدام هما:



الشكل 14-2

- الغشاء الليفي المجوّف /الشكل 14-2/.
- الغشـــاء اللـــولبي ذو اللفـــائف (Spiral Wound Membrane): يتألف هذا الغشاء من عدة طبقـــاتٍ رقيقة (Thin Layer) مرتبطةٍ بعضها مـــع الـــبعض الآخر، وملتفةٍ بشكلٍ لولبي حول أنبوبٍ بلاســـتيكي. ويعرف هذا الغشاء أيضاً باسم غشاء الفـــيلم الرقيـــق المركـــب TFC (Thin Film Composite) /الشكل 15-2/.



الشكل 15-2

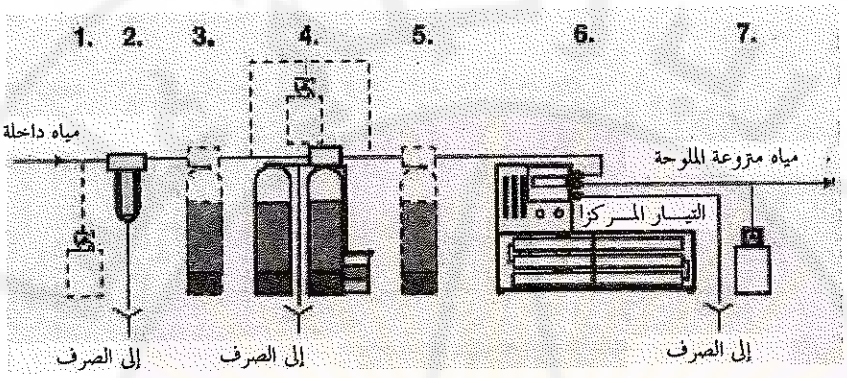
4. المعالجة المسبقة للمياه (Water Pretreatment) (Le prétraitement de l'eau) قبل مرورهـــا على أغشية RO:

يحتاج الماء قبل معالجته بتقانة التناضح العكسي إلى معالجةٍ مسبقة، ويتعلق هذا بمواصفاته، لذلك لا بد من إجراء التحليل قبل المعالجة. فتحتاج المياه على سبيل المثال إلى معالجةٍ مسبقة لضبط قيمة pH مناسبة، أو للتخلص من الدقائق المعلقة، أو في حال تجاوزت تراكيز الحديد والمنغنيز والكلور الحر النسب المسموح بها.

يبين /الشكل 16-2/ نموذجاً مثالياً لمحطة معالجة مياه تستخدم تقانة التناضح العكسي مـــع مراحـــل المعالجة المسبقة للقيم الماء الداخل على الأغشية نصف النفوذة، وتتضمن هذه المراحل:

1. ملقم كيميائي (Chemical feeder) للحد من الملوثات الحيوية.
2. مرشح للتخلص من المواد الصلبة المعلقة التي تسبب انسداد الأغشية.

3. وحدة إزالة الحديد: عندما تتجاوز تراكيز الحديد المنحل في الماء (0.3ppm).
4. أبراج مبادلات شاردية لتطرية المياه لتجنب انسداد الأغشية نتيجة التكلس.
5. مرشح كربوني منشّط للتخلص من المحتوى العضوي العالي والكلور الحر المرتفع.
6. وحدة الضغط الأسموزي.
7. ملقم كيميائي لتهيئة المياه للاستخدامات المطلوبة إذا دعت الحاجة.



الشكل 16-2

5. ميزات استخدام تقانة التناضح العكسي وسيئاتها:

تتميز هذه الطريقة مقارنةً بالطرائق التقليدية المستخدمة للحصول على الماء فائق النقاوة بالميزات التالية:

- لا تحتاج إلى تنشيطٍ باستخدام مواد كيميائية.
- لا يحتاج ماء الصرف إلى تعديل.
- تكاليف تشغيل وصيانة منخفضة.
- طريقة تشغيلٍ بسيطة.

أما من أبرز سلبيات استخدام هذه التقانة، الاستهلاك الكبير للماء اللقيم الداخل إلى النظام، حيث يكون مردود مثل هذه الأنظمة هو معالجة ما يصل فقط إلى (25-50%) من تيار الماء الداخل.

6. مجالات تطبيق تقانة التناضح العكسي:

كما ذكر سابقاً، تزيل أنظمة التناضح العكسي الأملاح، المعادن الثقيلة والكثير من الملوثات العضوية من المياه، وتستطيع تخفيض نسبة الأملاح المنحلة الكلية TDS بنسبة (90-95%)، ولذلك فقد لاقت هذه التقانة استخداماً واسعاً في المجالات التالية:

- تحلية مياه البحر للاستخدامات البشرية (مياه الشرب) وللاستخدامات الصناعية.
- نزع مركبات الآزوت من الماء.
- الصناعات الغذائية.

- صناعة الالكترونيات وأنصاف النواقل.
- الطلي الغلفاني.
- الصناعات التجميلية.
- الصناعات الصيدلانية.
- معالجة المياه المستخدمة في أبراج التبريد.
- معالجة الماء المستخدم في توليد البخار (المراجل البخارية).
- الاستخدامات الطبية (المشافي).

يبين /الجدول 1-2/ نسبة إزالة بعض الملوثات باستخدام أنظمة التناضح العكسي.

الملوث	مجـــال معـــدل النبـــذ
نتـــرات	83 - 92%
الأملاح المنحلة الكلية	95 - 99%
كبريتـــات	90 - 98%
صـــوديوم	87 - 93%

الجدول 1-2

القســـــم العملي

أولاً: التبادل الشـــــــــاردي

يعتمد مبدأ التجربة على تمرير الماء المراد معالجته عبر عمودٍ يحوي عدة طبقاتٍ، وهي على التسلسل من الأعلى إلى الأسفل:

1. الطبقة الحصوية: المؤلفة من ثلاث طبقاتٍ حصويةٍ مختلفة الأقطار الأكبر فالأصـــغر لإزالـــة الجزيئات الكبيرة.
2. الطبقة الفحمية: لإزالة اللون والرائحة والطعم الذي تسببه الملوثات العضوية.
3. مبادل شاردي كاتيوني.
4. مبادل شاردي أنيوني.

طريقة تحضير العمود:



الشكل 17-2

توضع قطعةٌ من الصوف الزجاجي في أسفل العمود الكروماتوغرافي /الشـــكل 17-2/، ويملأ العمود بطبقاتٍ سماكة كلٍ منها (2cm)، وهي من الأسفل إلى الأعلـــى علـــى التسلسل: مبادل أنيوني، مبادل كاتيوني، فحم فعال، ثم ثلاث طبقاتٍ حصـــويةٍ بســـماكة (5cm). يمرر الماء المقطر من أجل انتفاخ حبيبات الفحم وحبيبـــات المبـــادلات ولكـــي نتخلص من الفراغات في العمود، ثم يضاف الماء المراد معالجته ويجمع الماء المعالج النـــاتج. تُحلل المياه قبل المعالجة وبعدها لمراقبة نجاعة عملية المعالجة.

يبين الشكل الجانبي رسماً توضيحياً لعمود كروماتوغرافي.

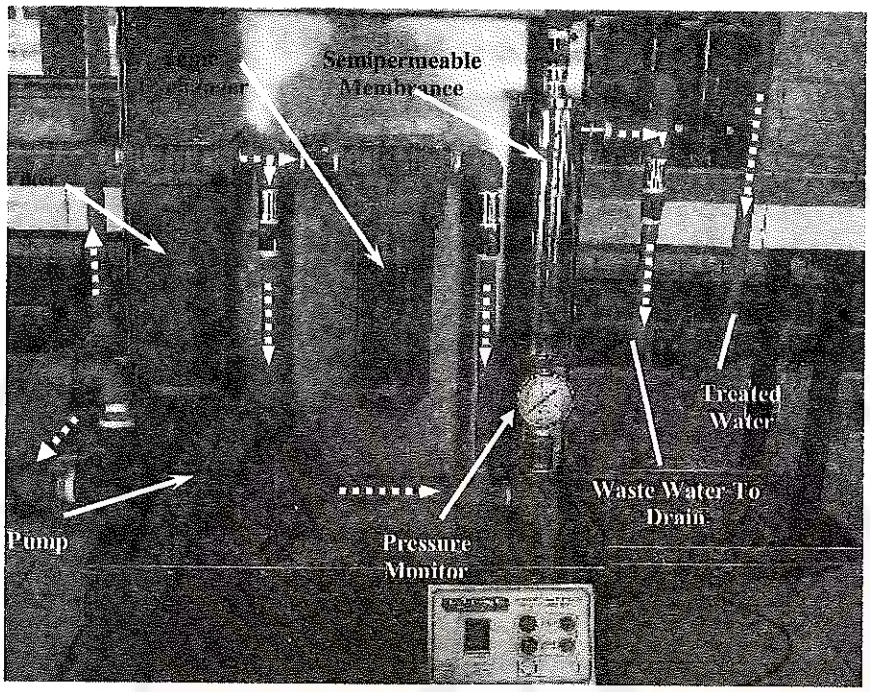
***ملاحظة:** يجب تجنّب دك العمود بشكلٍ متراص لكي نؤمن جرياناً مقبولاً للماء المراد معالجته وتماســـاً جيـــداً مـــع المبادلات الشاردية.*

ثانياً: التناضح العكسي

يعتمد مبدأ التجربة على ضغط الماء المراد معالجته بوحدة التناضح العكسي خـــلال مجموعـــة أغشـــية (مرشحٍ ليفي، مبادلٍ شاردي) تُمثّل المعالجة المسبقة قبل دخوله عبر الأغشية نصف النفوذة.

تُحلل المياه قبل المعالجة وبعدها، وتُدرس علاقة الضغط (تغيير الضغط) بتراكيز الشوارد في تيار المـــاء المعالج ليتم اختيار الشروط الأمثل للمعالجة.

يبين /الشكل 18-2/ صورةً للجهاز المستخدم في معالجة المياه بتقانة التناضح العكسي.



الشكل 18-2

ثالثاً: التحـــاليل المطلوب إجراؤها

تُجرى التحاليل التالية للمياه قبل المعالجة بكل تقانة (تقانة التبادل الشاردي وتقانة التناضح العكســـي) وبعد عملية المعالجة أيضاً:

1. تحديد القساوة الكلية.
2. تحديد تركيز شوارد الكالسيوم والمغنزيوم.
3. تحديد شوارد الكلوريد.
4. تحديد القلوية الكلية وتركيز شوارد الكربونات والبيكربونات.
5. تحديد كمية الأملاح المنحلة الكلية والناقلية.

(ملاحظة: راجع القسم العملي للتجربة الأولى لمزيدٍ من المعلومات حول هذه التحاليل)

رابعاً: تنظيم نتائج التحاليل السابقة

تُنظّم النتائج في جدولٍ كالتالي /الجدول 2-2/ :

نتائج معالجة المياه بتقانة التبادل الشاردي وبتقانة التناضح العكسي

The results sheet of water treatment using IE process and RO process

Papier de résultas du traitement de l'eau en employant le procédé du IE et le procédé du RO

أسماء المحللين:	التاريخ:

التحليل	المياه قبل المعالجة	المياه بعد المعالجة بالمبادلات الشاردية	المياه بعد المعالجة بالتقانة التناضح العكسي							
			الضغط المطبق:				الضغط المطبق:			
			دون استخدام المبادل		مع تمرير المياه على المبادل		دون استخدام المبادل		مع تمرير المياه على المبادل	
			المياه المعالجة	التيار الملحي	المياه المعالجة	التيار الملحي	المياه المعالجة	التيار الملحي	المياه المعالجة	التيار الملحي
pH										
الناقلية										
القساوة الكلية										
القلوية الكلية										
Ca^{2+}										
Mg^{2+}										

										Cl^-
										HCO_3^-
										CO_3^{2-}
										TDS

الجدول 2–2

ملحـــق 1

/الجدول 3-2/جدول يضم أنواع ريزينات التبادل الكاتيوني **Cation Exchange Resins (Les résines d'échage cationique)**

ملاحظات	المـــادة	الزمـرة الفعـالة	الصيغـة الشـاردية	النوع	الاستخدام
ريزين متين ذو سعة عالية يحوي مجموعات سلفونية	بولي ستايرين متشابك ذو بنية غروية	$SOB_{3PB}^{(-)P}\ NaP^{(+)P}$	$NaP^{(+)P}$	حمض قوي	مطري صوديومي
كما السابق ولكن بالشكل الهيدروجيني	بولي ستايرين متشابك ذو بنية غروية	$SOB_{3PB}^{(-)P}\ HP^{(+)P}$	$HP^{(+)P}$	حمض قوي	نزع الأملاح (سرير مزدوج)
مستوى أعلى من الارتباطات المتشابكة يؤمن ثباتية كيميائية أفضل خصوصاً اتجاه الأكسجين المنحل	بولي ستايرين متشابك ذو بنية غروية	$SOB_{3PB}^{(-)P}\ HP^{(-)P}$	$HP^{(+)P}$	حمض قوي	نزع الأملاح (سرير مختلط)
سعة مرتفعة جداً مع متطلب حمضي نظري يصل إلى $135\ Kg\ CaCO_3/m^3$	بولي أكريليك متشابك	$COOP^{(-)P}\ HP^{(-)P}$	$HP^{(+)P}$	حمض ضعيف	نزع القلوية
بنية ومستوى كبير من الارتباطات المتشابكة يؤمن ثباتية جيدة جداً للضغط الأسموزي والميكانيكي	بولي ستايرين متشابك ذو بنية مسامية كبيرة	$SOB_{3PB}^{(-)P}\ NaP^{(+)P}$	$HP^{(+)P}$ or $NHB_{4PB}^{(-)P}$ or $NaP^{(-)P}$	حمض قوي	عمليـة صقل

الجدول 3-2

ملحـــق 2

/الجدول 4–2/ جدول يضم أنواع ريزينات التبادل الأنيوني

Anion Exchange Resins (Les résines d'échage anionique)

ملاحـظات	المـــادة	الزمـرة الفعـالة	الصيغـة الشـاردية	النوع	الاستخدام
يحتوي مجموعات ثلاثي ميتيل بنزيل الأمونيوم، وهو مناسب لمعظم التطبيقات	بولي ستايرين متشابك ذو بنية غروية متماثلة المسامات	$NRP^{3(+)P}\ OHP^{(-)P}$	$OHP^{(-)P}$	أساس قوي	نزع الأملاح (سرير مزدوج)
يحتوي مجموعات أمونيوم ثالثية وأقل منها رابعية، يعطي الانتظام الشديد للروابط المتشابكة مقاومةً للتسمم من قبل المواد العضوية	بولي ستايرين متشابك ذو بنية غروية متماثلة المسامات	$NRP^{2(+)P}\ OHP^{(-)P}$ $NRP^{3(+)P}\ OHP^{(-)P}$	$OHP^{(-)P}$	أساس ضعيف	نزع الأملاح (سرير مزدوج)
ينصح به عند وجود مستوياتٍ مرتفعة من الضغوط الأوسموزية أو الميكانيكية	بولي ستايرين متشابك ذو بنيةٍ مساميةٍ كبيرة	$NRP^{3(+)P}\ OHP^{(-)P}$	$OHP^{(-)P}$	أساس قوي	نزع الأملاح (سرير مختلط)
ريزين كاسح لحماية الريزينات الأنيونية اللاحقة، ينشط باستخدام محلول ملحي	بولي ستايرين متشابك كبير المسام	$NRP^{3(+)P}\ ClP^{(-)P}$	$ClP^{(-)P}$	أساس قوي	مصيدة عضوية

الجدول 4–2

ملحـــــق 3

/الجدول 5-2/ جدول يضم أنواع الملوثات التي يمكن إزالتها بوحدات التناضح العكسي المترلية

Contaminants removed by household reverse osmosis units

Les contaminants enlevées par les unités d'osmose inversée

الملوثـــات	النوع
الزرنيخ، الألمنيوم، الباريوم، الكادميوم، الكالسيوم، الكلورايد، الكلوراين*، الكروم، النحاس، الفلورايد، الحديد، الرصاص، المغتريوم، المنغنيز، الزئبق، النترات، البوتاسيوم، الراديوم، الرادون*، السيلينيوم، الفضة، الصوديوم، الكبريتات، الزنك.	**الشوارد والمعادن**
البترن*، رباعيي كلوريد الكربون*، ثنائي كلور البترن*، التولوين*، ثلاثي كلور الإيتيلين*، ثلاثي هالوميتان الكلي*.	**المواد العضوية**
الأسبستوس، بعض أنواع الجراثيم.	**الدقائق**
ثلاثي كلور البترن*، أترازين*، إندرين، سباعي كلور، الليندان، خماسي كلور الفينول.	**المبيدات**
* تكون فلاتر الكربون المنشط متضمنةً عادةً في وحدات التناضح العكسي والتي يمكن أن تعالج هذه الملوثات	

الجدول 5-2

Damascus University

تقانات معالجة المياه (2)

دراسة فعالية عملية الامتزاز على سطح الكربون المنشّط في معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصبغة

Treatment of Waste Water Using Adsorption onto Activated Carbon

Le traitement de l'eau usée en utilisant l'adsorption sur Charbon Actif

---

القســـــم النظري

1. مقدمـــــة عن المشكلة (Introduction about the problem):

استخدمت الأصبغة بشكلٍ مفرطٍ، وما زالت، في العديد من الصناعات مثل الصناعة النسيجية، دباغة الجلود، إنتاج الورق، التقنيات الغذائية، وأصبغة الشعر. تستخدم العديد من الأصبغة في الصناعات النسيجية مثل المباشرة، الفعالة، الحمضية والقاعدية.

تشكل أغلب الأصبغة مشاكل حادة للنظام البيئي حيث تعد من المركبات السامة والتي تملك خصائص مسرطنة. في العموم، تتصف الأصبغة بصعوبة تفككها الحيوي ومقاومتها للظروف البيئيـــة. تتولـــد الميـــاه العادمة عن الصناعة النسيجية نتيجة مرحلة غسل وقصر الألياف الطبيعية، وعن مراحل الصباغة والإنهـــاء. نظراً إلى التنوع الكبير للألياف والأصبغة والمواد المساعدة المستخدمة، فإن هذه المراحل تنتج مياه عادمة غنيةً بالمواد الكيميائية المعقدة والمتنوعة، والتي لا يمكن معالجتها على نحوٍ كافٍ بواسطة محطات معالجـــة الميـــاه العادمة التقليدية.

تسبب الأصبغة، حسب أغلب الدراسات، مشاكل للمياه وفق عدة طرائق:

- يمكن أن تملك الأصبغة تأثيراتٍ حادة و/أو مزمنة (Chronic / Chronique) على الكائنات الحية تبعاً لتركيز الصباغ وزمن التعرض.
- تلون المياه السطحية.
- قابليتها لامتصاص وعكس ضوء الشمس الداخل إلى المياه مما يؤثر في نمو الجراثيم ويثبط نشاطها الحيوي.

- تعاني الأصبغة في المياه العادمة تغيراتٍ كيميائية وحيوية تستهلك خلالها الأكسجين المنحل من المياه وتخرب الحياة المائية.
- تملك الأصبغة قابليةً لحجز شوارد معدنيةً مسببةً سمية (Microtoxicity / Microtoxicité) للأسماك والكائنات الأخرى.

يعد صباغ أزرق الميتيلين المادة الأكثر شيوعاً واستخداماً في صباغة الخيوط القطنية والخشب والحرير، كما أنه أكثر الأصبغة القاعدية أهمية. اكتشف صباغ أزرق الميتيلين من قبل Caro في عام 1878، ينحل في المحاليل المائية كالمحلال الكهرليتات ليشكل شاردة أزرق الميتيلين الموجبة وشاردة الكلوريد السالبة. يبين الشكل 3-1 الصيغة الكيميائية لصباغ أزرق الميتيلين.



الشكل 3-1

2. مقدمة عن عملية الامتزاز (Introduction about Adsorption process):

بدأت تقنية الامتزاز تفرض نفسها بسرعة كتقنية واعدةٍ لإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من التيارات المائية. يمكن أن تصنف عمليات الامتزاز بأنها فيزيائية أو كيميائية حسب طبيعة قوى الترابط، فعندما يحدث الامتزاز دون وجود أي تفاعلٍ كيميائي مرافق، فيصطلح على تسميته عموماً بالامتزاز الفيزيائي (Physisorption)، والذي ينشأ كنتيجةٍ لوجود قوى (Van der Waals) وهي قوى كهربائية ساكنة يصطلح على تسميتها بقوى التشتت (Dispersion). توجد قوى التشتت في جميع أنواع المواد ومهما تكن طبيعة التآثرات الأخرى الموجودة وتشكل الجزء الأكبر المحتمل في الروابط بين المادة المازة (Adsorbent) والمادة الممتزة (Adsorbate). تؤثر العديد من العوامل في الامتزاز الفيزيائي منها: خواص المادة الممتزة (الحجم الجزيئي Molecular size، درجة الغليان، الكتلة الجزيئية، القطبية)، وخواص سطح المادة المازة (القطبية، حجم المسام، والسطح النوعي).

إذا حدث تآثرٌ كيميائيٌ بين المادتين الممتزة والمازة، فيشار إلى ذلك بالامتزاز الكيميائي (Chemisorption) والذي يتشكل نتيجة لتشارك الالكترونات بين جزيئات المادة الممتزة وسطح المادة المازة لتتشكل رابطةٌ كيمائيةٌ مشتركة ذات طاقة عالية. يقتصر الامتزاز الكيميائي على امتزاز طبقة وحيدة من الجزيئات على السطح، كما يمكن أن يُتبع بطبقاتٍ إضافية لجزيئاتٍ تُمتز فيزيائياً.

3. آلية الامتزاز (Adsorption Mechanism):

يحدد الامتزاز خواص عدة مواد بقدرتها على تثبيت مركبات (الغازات، الشوارد المعدنية، والمركبات العضوية...) على سطوحها بشكل أكثر أو أقل عكوسية بحدوث انتقالٍ للمادة من طور السائل أو الغازي

إلى الطور الصلب. تكتسب المادة الصلبة بذلك خصائص سطحية هيدروفوبية أو هيدروفيلية قادرة على تغيير حالة توازن الوسط.

تعتمد قدرة الامتزاز على العوامل التالية:

- السطح المتشكل أو السطح النوعي للمادة المازة. تمتلك المواد الصلبة في الأوساط الطبيعية (مثل الطين، السيليكا) سطوحاً نوعيةً متغيرة مع الحالة الفيزيائية والكيميائية للوسط المائي (مثل الـ PH، طبيعة الكايتون المرتبط، إشباع السطح بالمركبات العضوية...). تملك المواد المازة المستخدمة صناعياً (بشكلٍ رئيسي الفحوم المنشطة) سطوحاً نوعيةً ضخمة (m^2/g 600 – 1200) وميزاتٍ مسامية قوية جداً.
- طبيعة الرابطة بين المادة المازة والممتزة، هذا يعني الطاقة الحرة G بين مواقع الامتزاز والجزء من المركب الذي يكون على تماسٍ مع السطح.
- زمن التماس بين الصلب والمذاب. يوجد عند التوازن تبادلٌ ديناميكي بين الجزئيات الممتزة على السطح وتلك التي بقيت في المحلول.

حاولت العديد من النظريات نمذجة العلاقة القائمة بين كمية الجزئيات الممتزة على سطح المادة المازة (g/m^2 أو g/g) وبين الكمية عند التوازن (راجع الفقرة 4).

4. التوازن الامتزازي ومنحنيات الامتزاز:

تعد دراسة التوازن الامتزازي متساوي درجة حرارة مفيدةً في تحديد سعة الامتزاز العظمى للمادة الممتزة على مادة مازة معينة. إن التوازن الامتزازي مفهومٌ ديناميكي، ويتحقق عندما يتساوى المعدل الذي تمتز به الجزيئات على السطح مع المعدل الذي تنتز به عن هذا السطح. عند حدوث التوازن، لا يحدث تغيرٌ في تركيز المادة المنحلة على سطح المادة الصلبة أو في المحلول المائي. يتعلق التوازن الامتزازي بشروط الجملة ككل والتي تشمل: طبيعة وتركيز المادة الممتزة، طبيعة وتركيز المادة المازة، المحل، درجة الحرارة، الـpH.

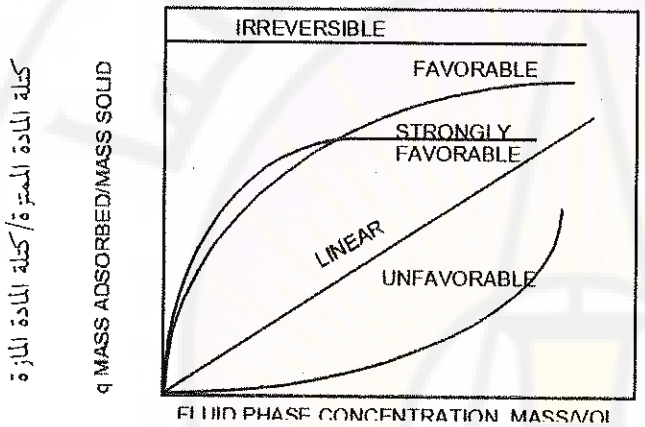
في العموم، تتضمن سعة المادة المازة اتجاه مادةٍ ممتزةٍ معينة تأثر ثلاثة عوامل هي:

- تركيز المادة الممتزة في طور السائل C_e.
- تركيز المادة الممتزة في الطور الصلب q_e.
- درجة حرارة النظام T.

إذا بقيت درجة حرارة النظام ثابتة، يمكن أن يُمثَّل C_e و q_e بيانياً لتوضيح التوازن. يعطي هذا البياني ما يسمى منحني الامتزاز متساوي درجة الحرارة الشكل (3-2). يبين منحني الامتزاز متساوي الدرجة علاقة

التوازن بالتركيز في السائل وبالكمية الممتزة بدرجة حرارةٍ ثابتة. يقدم شكل منحني الامتزاز متساوي الدرجة معلوماتٍ عن تجانس وعدم تجانس السطح المازّ. يعد كلٌّ من منحني Langmuir ومنحني Freundlich من أهم هذه المنحنيات.

يمكن الحصول على الكمية الممتزة عند التوازن من المعادلة البسيطة التالية: $q_e = [(C_0 - C_e)\ V] / M$ حيث q_e كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)، C_0 التركيز الابتدائي للمادة في الطور السائل (mg/l)، C_e تركيز المادة في الطور السائل عند التوازن (mg/l)، V حجم المحلول (L)، M كتلة المادة المازة الجافة المستخدمة (g).



Irreversible: غير عكوس
Favorable: مفضّل
Strongly Favorable: مفضل بشدة
Linear: خطي
Unfavorable: غير مفضّل

الشكل 3-2 (*Kenneth 1990*)

1.4. نموذج Langmuir متساوي درجة الحرارة:

يمكن أن يوصف هذا النمط بالشكل التالي: $q_e = [q_m K_L\ C_e]/ [1 + (K_L\ C_e)]$ حيث q_e كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)، C_e تركيز المادة في الطور السائل عند التوازن (mg/l)، q_m كمية المادة الممتزة اللازمة لإملاء طبقة وحيدة من سطح المادة المازة (mg/g)، K_L ثابت Langmuir للتوازن الامتزازي (L/mg).

يفترض هذا النوذج حدوث الامتزاز على سطحٍ متجانس للمادة المازة ذي مواقع متشابهة والتي تكون متاحةً بشكلٍ متساوٍ ومتساوية بالطاقة مع أي موقعٍ يحمل نفس العدد من الجزيئات ولا وجود لقوى تآثرٍ بين جزيئات المادة الممتزة. تشمل المعادلة المبينة الشكل الخطي لمعادلة Langmuir

$$C_e/q_e = 1/q_m.K_L + (1/q_m)\ C_e$$

يمكن التأكد من صلاحية نموذج Langmuir برسم منحني بياني خطي لـ C_e/q_e بدلالة C_e. من أجل عملية الامتزاز وفق نمط Langmuir، يمكن تصنيف تأثير شكل منحني متساوي الدرجة على

الامتزاز فيما إذا كان مفضلاً Favorable أو غير مفضلٍ Unfavorable وفق مصطلح R_L وحسب المعادلة $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$

حيث R_L عامل الفصل الثابت عديم الأبعاد، C_0 التركيز الابتدائي لمحلول المادة (mg/l)، K_L ثابت Langmuir (L/mg). يبين R_L شكل المنحني متساوي الدرجة حسب الجدول التالي (جدول 3-1):

قيمة R_L	نوع المنحني متساوي الدرجة
$1 < R_L$	غير مفضل
$1 = R_L$	خطي
$0 = R_L$	غير عكوس
$0 < R_L < 1$	مفضل

الجدول 3-1

2.4. نموذج Freundlich متساوي درجة الحرارة:

يفترض نمط Freundlich متساوي الدرجة حدوث الامتزاز على سطحٍ غير متجانس في مواقع ذات طاقة امتزاز مختلفة ومع مواقع غير متماثلة الامتزاز والتي لا تكون متاحة دائماً. رياضياً، يوصف هذا النمط بمعامل عدم التجانس ($1/n$) حسب المعادلة : $q_e = K_F C_e^{1/n}$

حيث C_e تركيز المادة في الطور السائل عند التوازن (mg/l)، q_e كمية المادة الممتزة عند التوازن (mg/g)، K_F ثابت Freundlich واحدته $(mg/g)(L/g)^n$، $1/n$ ثابت Freundlich. تتعلق قيم K_F بسعة الامتزاز، بينما تتعلق قيمة $1/n$ بشدة الامتزاز. يمكن أن يُمثل نمط Freundlich بالشكل الخطي حسب المعادلة : $\mathrm{Ln}q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$

يعطي منحني $\mathrm{Ln}q_e$ بدلالة $\ln C_e$ خطاً مستقيماً، وتحدد قيمة K_F من تقاطع الخط مع محور العينات، أما قيمة $1/n$ فتحدد من ميل هذا المستقيم.

5. الفحم المنشّط (Activated Carbon / Le Charbon Actif):

1.5. مقدمة: يستخدم الفحم الفعال كمادةٍ مازةٍ لإزالة العديد من الملوثات نتيجةً لسعته الامتزازية العالية، ويعد من المواد المازة الأكثر استخداماً خصوصاً لإزالة الفينولات، المبيدات، الأصبغة الحمضية والقاعدية، المعادن الثقيلة، والاسترات المنكّهة من التيارات المائية. بالمقابل، يملك الفحم الفعال تكاليف تشغيلٍ مرتفعة نسبياً، ومشاكل في إعادة تنشيطه، بالإضافة لصعوبة فصله عن التيار المائي بعد انتهاء المعالجة.

تظهر التجربة أن الفحوم المنشطة مواد مازة في مجال واسع جداً، حيث ترتبط معظم الجزئيات العضوية على سطوحها، تكون جزيئاتٌ أخرى سيئة الارتباط مثل الجزئيات الأكثر قطبية والخطية

منخفضة الوزن الجزيئي (الكحولات البسيطة والحموض العضوية الأولية). بالإضافة إلى خصائصها المازة تعد الفحوم المنشطة أيضاً حاملاتٍ للبكتريا التي تكون قادرةً على تحطيم جزء من الممتز.

2.5. المنشأ والتصنيع: الفحوم المنشطة هي منتجات ناتجة عن تنشيط مواد كربونية مختلفة (مثل الخشب، النسج النباتية، الفحم، خشب جوز الهند، الفحم الحجري)، وتحضر أيضاً، منذ عدة سنوات، فحوم منشطة انطلاقاً من الألياف الطبيعية أو الاصطناعية (الفسكوز، بولي إكريل نتريل).

تتضمن الطريقة الفيزيائية لتحضير الفحوم المنشطة، وهي الطريقة الأقدم، ثلاث مراحل متتابعة:

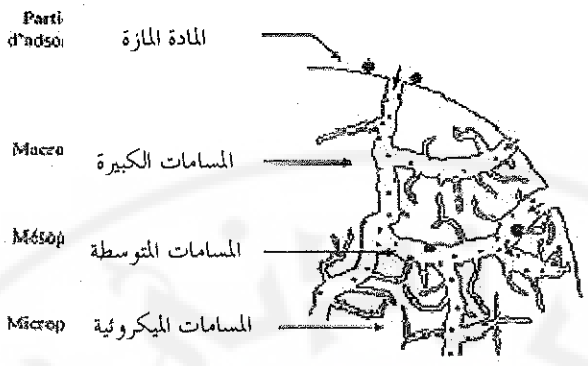
- تجفيف المادة الأولية.
- تفحيم خلال 5 إلى 6 ساعة بدرجة حرارة 600°C - 500 بهدف إزالة المادة العضوية المتطايرة الموجودة داخل الشبكة الكربونية.
- التنشيط تحت ضغط جوي مراقب بدرجة حرارة 1000°C - 350 خلال 24 إلى 72 ساعة والتي تسمح بتطوير السطح الداخلي للمادة من خلال إزالة بقايا التحليل الحراري المسؤول عن انسداد المسام.

أما الطريقة الكيميائية، الأكثر حداثة، فتعتمد على إجراء مرحلةٍ واحدة، التفحيم والتنشيط معاً بدرجة حرارة من 600°C - 400 بوجود مادة مجففة ومؤكسد ($ZnCl_2$- $CaCl_2$- H_2SO_4- H_3PO_4) وبوجود حفاز. تطور هذه الطريقة بشكل أكبر السطح الخارجي وتعطي قطر وسطي للمسام أكبر من القطر الذي يتم الحصول عليه بالطريقة الفيزيائية.

3.5. البنية المسامية للفحم المنشط: أظهرت نتائج تحليل حيود أشعة X أن الوحدة الأساسية للفحم المنشط مماثلة لتلك التي من الغرافيت، وأنه يمتلك بنية هيكلٍ رقائقي يبلغ التباعد بين الصفائح 3 أنغستروم وهو أكبر من الغرافيت بسبب وجود حلقات غير متجانسة في نهاية الشبكة، وبفضل عملية التنشيط يكون السطح والحجم المسامي متطور بشكل كبير.

تتألف الشبكة المسامية من ثلاثة حجوم مختلفة للمسام، ويبين /الشكل 3-3/ البنية المسامية للفحم المنشط

- المسامات الكبيرة Macropore (قطر أكبر من 50 nm): لا تلعب دوراً خاصاً في عملية الامتزاز لكنها تسمح بالدخول إلى الشبكة المسامية الداخلية.
- المسامات المتوسطة Mesopore (قطر يتراوح بين 50-2 nm): وهي مساماتٌ انتقالية مرتبطة بالمسامات الكبيرة والتي تضبط مرور المادة الممتزة نحو المسام المكروئي (الدقيق).
- المسام المكروئي (الدقيق) Micropore (قطر أصغر من 2 nm): وهي الجزء الأكثر أهمية في السطح النوعي الإجمالي والتي تمثل 95% منه، وتساهم بشكلٍ كامل بآلية الامتزاز.



الشكل 3-3 (*Kenneth 1990*)

4.5. أشكال الفحم المنشط: تتوفر الفحوم المنشطة بشكلين:

1.4.5. الفحم المنشط بشكل مسحوق PAC (Powdered Activated Carbon):

تتراوح حبيبية الفحم بشكل مسحوق من (10 – 50 µm) ويستخدم بشكلٍ عام بالاشتراك مع معالجات تنقية المياه. يضاف بشكلٍ مستمر إلى الماء مع الكواشف الخاصة بعملية التندف، حيث يتم احتواؤه في التندفات ليستخلص بعد ذلك من المياه مع هذه التندفات.

من ميزات استخدام الفحم المنشط بشكل مسحوق:

- رخص ثمناً بمرتين أو ثلاث مرات من الفحوم بشكلها الحبيبي.
- إضافة كمياتٍ زائدة ممكنة في الطاقة المتقدمة من التلوث.
- توظيفه يحتاج فقط لاستثمارٍ مبسط عندما تتألف وحدة المعالجة من مرحلة التخثير ــ التندف ــ التصفية.
- يمكّن من الحصول على حركية امتزاز سريعة وسطح فعال كبير.
- يدعم عملية التصفية عن طريق زيادة تشكل التندفات.

من سلبيات استخدام الفحم المنشط بشكل مسحوق:

- من غير الممكن إعادة تنشيطه عندما يستعاد ممزوجاً مع الحمأة.
- من الصعب إزالة آثار الشوائب الأخيرة المتبقية من دون إضافة كمية زائدة من الفحم المنشط.

2.4.5. الفحم المنشط الحبيبي GAC (Granulated Activated Carbon):

تتغير الخصائص الفيزيائية للفحوم المنشطة الحبيبية بشكلٍ كبير حسب المنتجات. تعد معرفة هذه المعايير ضروريةً من أجل خيار الفحم وكذلك تطبيقه في المجال المراد.

5.5. التطبيقات الرئيسية للفحم المنشط في معالجة المياه:

1.5.5. تكرير ومعالجة مياه الشرب أو المياه الصناعية لنقاوة عالية: يمتاز الفحم المنشط المركبات العضوية المنحلة التي لم تتحطم حيوياً بشكلٍ طبيعي مثل الملونات المكروئية، المواد المسببة للرائحة والطعم، وكذلك بعض آثار المعادن الثقيلة في المياه. ويمكن أن يستخدم الفحم المنشط بشكله الحبيبي لهذا الغرض أيضاً.

2.5.5. معالجة مياه الصرف الصحي: عندما تكون النفايات السائلة غير قابلة للتحلل حيوياً، أو عندما تحتوي على عناصر سامة عضوية (حيث يحظر هنا توظيف التقنية البيلوجية)، في هذه الحالة يسمح تطبيق الفحم المنشط بربط العناصر السامة بشكلٍ انتقائي ولاحقاً الحصول على نفايات سائلة قابلة للتحلل الحيوي.

3.5.5. في المعالجة الثالثية لمياه الصرف الصحي أو الصناعي: يربط الفحم المنشط المركبات العضوية المنحلة والمتفرعة في بداية المعالجة الحيوية ويسمح بإزالة كبيرة للـ COD المتبقي.

6.5. تنشيط الفحوم: بما أن الفحم المنشط منتجٌ غال، فسيكون استبدال الفحم المشبع باهظاً في أغلب الأحيان، ولذلك، يلجأ إلى تنشيط هذا الفحم. طورت ثلاث طرائق لتنشيط الفحم:

1.6.5. التنشيط بالبخار: تستخدم لتنشيط الفحوم التي تمتز المركبات القابلة للتطاير فقط، بالمقابل فإن تطبيق التنشيط بالبخار له أهمية من أجل مكافحة انسداد سطوح الحبيبات وتعقيم الفحم.

2.6.5. التنشيط الحراري: يجنب التسخين حتى 800°C تحت ضغط جوي مضبوط إشعال الفحم ويؤدي إلى الانحلال الحراري واحتراق المركبات العضوية الممتزة. إن هذه الطريقة هي الأكثر استخداماً لأنها تسمح بتنشيط الفحم بشكل جيد، لكن لها سيئتان:

- تحتاج معداتٍ خاصة، حيث يجب استخدام فرن بموقد له طوابق مجهز بجهاز لضبط الضغط الجوي ودرجة الحرارة ونظام تجفيف عند مدخل الفرن، وتبريد للفحم عند مخرج الفرن.
- تؤدي إلى خسارة كمية من الفحم تتراوح بين 7-10% في كل عملية تنشيط .يؤدي استخدام الأفران الكهربائية إلى تقليل الخسارة لكنها عملية مكلفة أكثر ولا تستخدم إلا من أجل استعادة المعادن الثمينة.

3.6.5. التنشيط الكيميائي: طور دوغرمونت طريقةً تعتمد على فعل المحلات بدرجة حرارةٍ قريبة من 100°C وعند pH مرتفع. من ميزات هذه الطريقة استثمار معادلة (متوازن) حيث لا يصحبها خسارة في الفحم إلا بكمياتٍ قليلة لا تزيد عن 1%، لكن بالمقابل فإن استخدام

الكواشف الكيميائية من أجل التنشيط (محلات وكواشف قلوية) يؤدي إلى تشكل مادةٍ مقطرة حيث يجب استعادة المحل بالتقطير، ثم نحطم الملوثات بالترميد بشكل يكون من غـــير الممكـــن استعادتهم. إن هذه الطريقة أقل استخداماً عالمياً من طريقة التنشيط الحراري.

4.6.5. التنشيط البيولوجي: هذه الطريقة لم تطبق بعد صناعياً.

6. مواد مازة أخرى:

1.6. مواد مازة معدنية: تملك الألومينا والأكاسيد المعدنية المختلفة سطوحاً نوعيةً معتبرة (300- 400 m^2/g)، تتميز هذه المواد الصلبة بامتزازٍ أكثر انتقائي من الفحوم المنشطة. ترتبط قدرتها على الامتزاز بشكل وثيق بالـــ pH ومساميتها المتوسطة.

2.6. مواد مازة عضوية: ريزينات ذات جزيئات ضخمة لها سطوح نوعية بين (300-750 m^2/g) وقدرتها على الامتزاز متوسطة بالمقارنة بتلك الفحوم المنشطة، بالمقابل فتلك الريزينات قابلة للتنشـــيط بشكل أسهل (طاقة الرابطة ضعيفة).


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

القســـــم العملي

تهدف التجربة إلى دراسة فعالية عملية الامتزاز على الفحم المنشط في معالجة المياه العادمـــة الصـــناعية الناتجة عن الصناعة النسيجية، للتخلص من صباغ أزرق الميتيلين، ويعتمد مبدؤها على إجراء سلســـلة مـــن تجارب الامتزاز في درجة حرارةٍ ثابتة مع تغيير كمية كلٍ من المادة المازة (الفحم) والمادة المـــراد امتزازهـــا (أزرق الميتيلين) ثم رسم منحنيات الامتزاز متساوي الدرجة ومناقشتها. ودراسة تأثير pH المحلول الصباغي في جودة الامتزاز.

أولاً: تحضير المحلول الصباغي:

1. يُحضّر (500 ml) من محلولٍ صباغ أزرق الميتيلين بتركيزٍ معلوم.
2. يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} لهذا المحلول، وتُسجّل قيمة امتصاصيته.
3. تُجهّز سلسلةٌ عياريةٌ مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{max}.
4. يُرسم خطٌ بيانيٌ يمثّل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كلٍ منها.
5. يحضر من محلول الصباغ الأساسي ثلاثة محاليل صباغية بتراكيز أخفض وتقاس امتصاصية كلٍ منها وتسجّل.

ثانياً: إجراء عملية الامتزاز:

1. يوزع (300 ml) من محلول صباغ أزرق الميتيلين الأساسي في ستة أوعية من الأوعية المخصصـــة للتجربة (في كل وعاء 50ml)، ثم يضاف إلى كلٍ منها كميةٌ محددةٌ مختلفة من الفحم المنشط.
2. يوضع (50ml) من كل صباغ محضر من الصباغ الأساسي في وعاء مـــن الأوعيـــة المخصصـــة للتجربة، ثم يضاف إلى كلٍ منها كميةٌ محددة متساوية ومساوية لإحدى الكميات المســـتخدمة في الخطوة السابقة.
3. توضع الأوعية جميعها في جهاز مزجٍ مناسب لمدة ساعتين.
4. بعد الانتهاء، تنقل المحاليل إلى مثفلة لفصل الفحم عن المحلول.
5. تقاس امتصاصية المحلول بعد الامتزاز عند λ_{max}.
6. ترسم منحنيات الامتزاز متساوي الدرجة.

ثالثاً: تنظيم النتائج:

تُنظّم النتائج في جدولٍ كالتالي:

معالجة المياه العادمة الملونة بالأصبغة بعملية الامتزاز على سطح الفحم المنشط

أسماء المحللين:		التاريخ:
المحلول الصباغي الأساسي: mg/l	λ_{max}= nm	Abs =
المحلول الصباغي (٢): mg/l	λ_{max}= nm	Abs =
المحلول الصباغي (٣): mg/l	λ_{max}= nm	Abs =
المحلول الصباغي (٤): mg/l	λ_{max}= nm	Abs =

السلسلة العيارية	التـــــركيز (mg/l)	الامتصاصيـــــة
1		
2		
3		
4		
5		

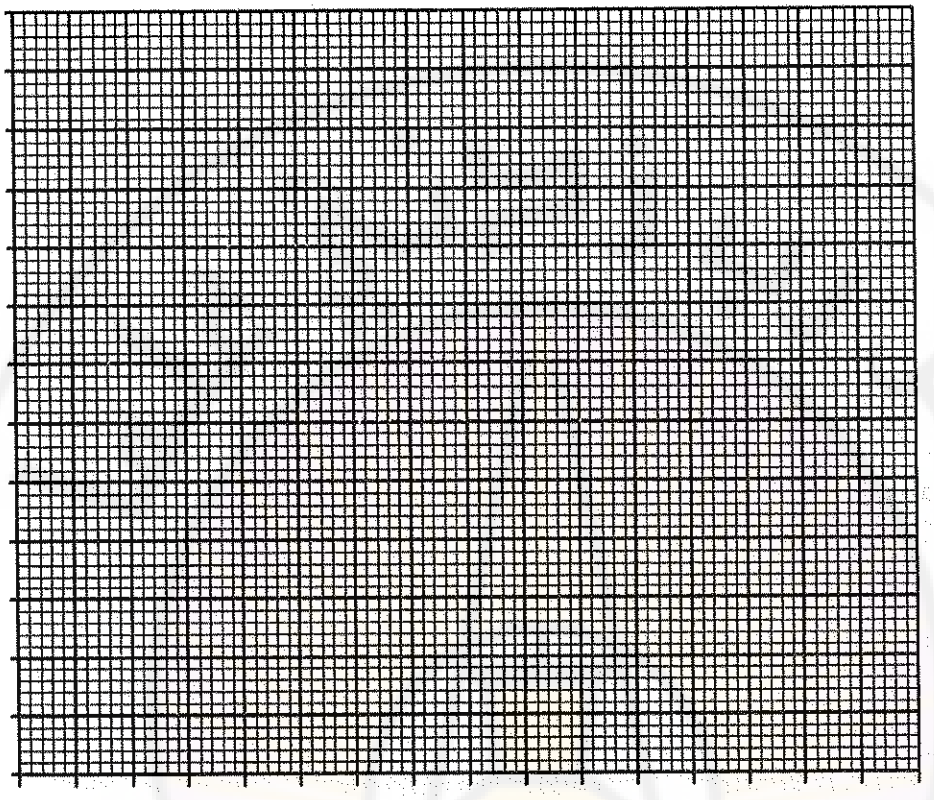
عينة المحلول المعالج	الامتصاصيـــــة	التركيز المتبقي في السائل (mg/l)	تركيز المادة في الطور الصلب (mg/g)

الاستنتاجات:.....

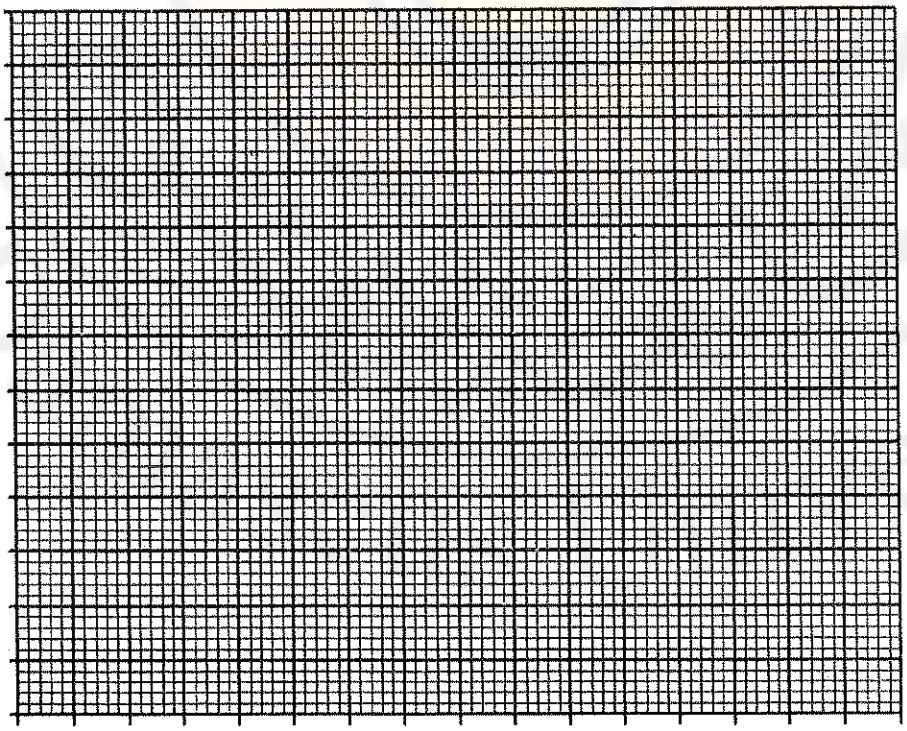
.....

.....

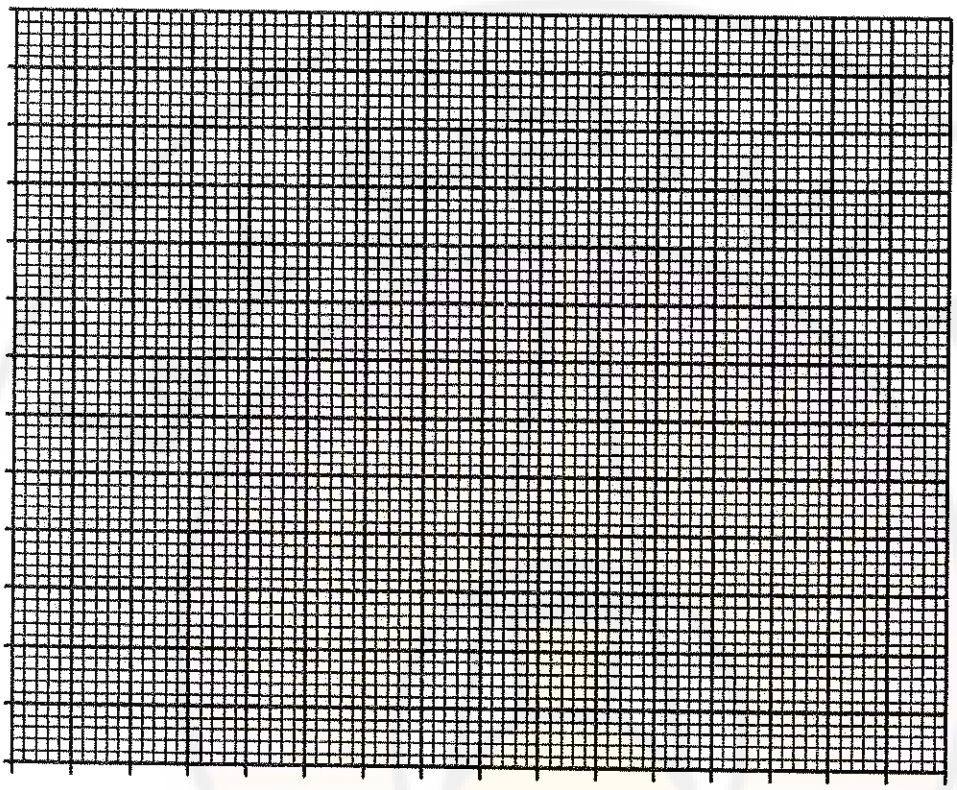
تمثيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



منحني Langmuir متساوي درجة الحرارة



منحني Freundlich متساوي درجة الحرارة



Damascus University

تقانات معالجة المياه (3)
معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية
بتقانة التفكيك الحفزي الضوئي المؤكسد

Treatment of Waste Water Using Photocatalytic Oxidation Process

Le traitement de l'eau usée en utilisant l'Oxydation Photocatalytique

---

القســـــم النظري

1. مقدمـــــة (Introduction):

أصبح التلوث البيئي بالمواد الكيميائية مشكلةً عالميةً وجدية، وبما أن مصير العديـــد مـــن الملوثـــات العضوية، (كالأصبغة، المواد الفعالة سطحياً، المبيدات، الفينولات وغيرها) التي تنتج عن صـــناعات مختلفـــة (كالصناعات الغذائية والنسيجية) أو حتى مياه الصرف الناتجة عن الاستخدامات المنزلية، يؤول إلى الأنهـــار والبحيرات وأحياناً يتسرب إلى المياه الجوفية، فتسبب هذه المواد بكمياتها التي تفوق الحدود المسموح بها بيئياً ضغطاً شديداً على النظام البيئي المائي.

تتجه الأبحاث الحديثة في مجال تنقية المياه نحو أكسدة المركبات العضوية المنحلة في هذه الميـــاه والـــتي تعجز تقانات المعالجة الحيوية عن إزالة سميتها. و تعد تقانات الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes AOPs) (Les procédures de l'oxydation avancée) إحدى الطرائق المرشحة لحل مشكلة العديد من الملوثات العضوية.

2. المبدأ العام لتقانـــات الأكســـدة المتقدمـــة (General principal of AOPs) (Le principe générale de l' AOPs):

تعتمد جميع تقانات الأكسدة المتقدمة على توليد جذور الهيدروكسيل ($HO^{\bullet}$) الـــتي تملـــك كمـــون أكسدة (+2.8V) يجعلها كمؤكسدٍ أقوى حتى من الأوزون الذي يملك كمون أكسدة (+2.07V)، كما تتميز هذه الجذور بعدم انتقائيتها وبالتالي تفاعلها مع معظم المركبات العضوية. تُعد جذور الهيدروكســـيل

المتولدة ذات القدرة المؤكسدة القوية المسؤول الأول عن أكسدة المركبات العضوية من خلال المشـــاركة في التفاعلات التالية:

1.2. سحب الهيدروجين من المركب العضوي: لتتولد جذورٌ عضوية تتفاعل مع الأكسجين الجزيئي مشكلة جذور البيروكسي لتبدأ سلسلة من التفاعلات الجذرية تؤدي في نهايتـــها إلى تحلـــل كامـــل للمركب العضوي حسب التفاعل العام:

$$HO^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

2.2. تفاعلات الضم الإلكتروفيلية: وذلك عند وجود الحلقات العطريـــة في المركبـــات العضـــوية حسب التفاعل:

$$HO^{\cdot} + PhX \rightarrow HOPhX^{\cdot}$$

3.2. تفاعل الاتحاد بين جذور الهيدروكسيل: بالإضافة إلى تفاعل هذه الجذور مع الماء الأكســـجيني في حال وجوده مولدةً جذور البيروكسيد الأقل تفاعلية من جذور الهيدروكسيل:

$$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$$

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HOO^{\cdot} + H_2O$$

بما أن جذور الهيدروكسيل شديدة التفاعلية وقليلة الثبات لـــذا لا بـــدّ مـــن تشكيلها في أثناء التفاعل من خلال تفاعلاتٍ ضوئيةٍ أو كيميائية.

تظهر المشكلة الأساسية التي تواجه تقانات الأكسدة المتقدمة (AOPs) في كلفتها المرتفعة والتي تعود بشكل رئيسي إلى المتطلب الكبير من الطاقة الكهربائية لتوليد الأوزون أو من أجل مصابيح الأشعة فـــوق البنفسجية UV. يمكن حل هذه المشكلة عند الاستفادة من الأشعة الشمسية ، يتمتع بهذه الخاصة كل مـــن طريقتي:

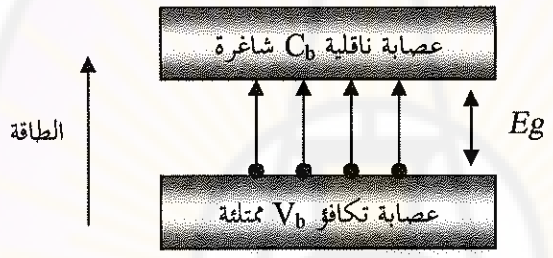
- الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل.
- الأكسدة الضوئية الحفزية المتجانسة بوجود كاشف الفوتو-فنتون.

تعتمد هذه التقانات بشكل رئيسي على تفاعلات التفكك المؤكسَد، وذلك بمشاركة الأشعة أو المـــاء الأكسجيني اللذين يساعدان على تشكيل جذور عضوية عند تشعيع المركبات العضوية، أو عند تفاعل هذه المركبات العضوية مع جذور الهيدروكسيل وبالنتيجة يمكن لهذه الجذور المتشكلة التفاعل مـــع الأكســـجين المنحل لنحصل ومن خلال جذور البيروكسيل والبيروكسيد المتشكلة على تفكـــك كامـــل للمركبـــات العضوية.

3. تقانات الأكسدة المتقدمة المعتمدة على الأشعة فوق البنفسجية – تقانة UV/TiO_2:

1.3. لمحة عن أنصاف النواقل (Semiconductors) (Semi-conducteurs):

هي عبارةٌ عن أجسامٍ صلبةٍ ذات روابط مشتركة ، عصابة التكافؤ (Valance Band) فيها تامة الامتلاء وعصابة الناقلية (Conductance Band) فيها خاليةٌ تماماً في درجة الصفر المطلق. وتكون فجوة الطاقة E_g (Energy Gap) ما بين عصابة التكافؤ وعصابة الناقلية صغيرةً إلى حدٍ كافٍ، بحيث يمكن إثارة عددٍ كبيرٍ من الإلكترونات (حرارياً مثلاً) من عصابة التكافؤ V_b إلى عصابة الناقلية C_b حتى في درجة حرارة الغرفة أحياناً، وتسمى عندها هذه الأجسام بأنصاف نواقل حرارية. يبين /الشكل 4-1/ عصابات نصف الناقل.



الشكل 4-1

تخلّف الإلكترونات المثارة من (V_b) إلى (C_b) وراءها ثقوباً (h^+) في (V_b) حيث تشارك كل من الإلكترونات والثقوب في الناقلية الكهربائية.

يمكن إثارة الكترونات بعض الأجسام ضوئياً فتسمى أنصاف نواقل ضوئية، حيث تبدي ناقليةً ضوئيةً (Photoconductivity) عند تشعيعها (Radiated) بضوءٍ قصير الموجة بمقدارٍ كافٍ، ويتعلق طول الموجة المطلوب لحدوث هذه الإثارة بفجوة الطاقة.

يمكن أن تُزاد ناقلية نصف الناقل الكهربائية بإضافة آثارٍ (Traces) من الشوائب وتدعى هذه العملية بالتطعيم (Doping). نحصل على نصف ناقل من النوع n عند التطعيم بشائبة مانحة للإلكترونات (Donor impurity) (Donneur) وعلى نصف ناقل من النوع p عند التطعيم بشائبة مستقبلة للإلكترونات (Acceptor) (Accepteur).

يمكن من خلال اختيارٍ دقيقٍ لنصف الناقل كحفازٍ ضوئي معالجة طيفٍ واسعٍ من المركبات. يبين /الجدول 4-1/ كمونات (V_b)، (C_b) والفجوة الطاقية وطول الموجة المتطلب لتجاوز فجوة الحفاز الطاقية، لمجموعة من أنصاف النواقل.

نصف الناقل	كمون عصابة التكافؤ (V)	كمون عصابة الناقلية (V)	الفجوة الطاقية (eV)	طول الموجة المتطلب لتجاوز الفجوة الطاقية(nm)
TiO_2	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO_2	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO_3	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

الجدول 3-1

2.3. الحفز الضـــوئي اللامتجـــانس (Heterogeneous Photocatalytic) (Photo catalytique hétérogène):

تعتمد هذه التقانة على تشعيع حفاز نصف ناقل ينتج عنه إثارة ضوئية للإلكترونـــات مـــن عصـــابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية. يعاني هذا الإلكترون أحد المصيرين التاليين:

- إعادة الإتحاد مع الثقب الموجب (h^+) يرافقه انتشارٌ للحرارة.
- الهجرة إلى سطح نصف الناقل ليشارك في تفاعلات أكسدة-إرجـــاع مـــع مســـتقبلات الإلكترون الممتزة على السطح.

3.3. اختيار أكسيد التيتانيوم لاستخدامه في هذه التقانة:

يعد TiO_2 الأكثر ملاءمةً للتطبيقات البيئية، بسبب خـــموله الحيوي والكيميائي وثباته الضـــوئي بالإضافة إلى رخص ثمنه. كما يتميز بأنه يمتص في مجال الـــ UV القريب ($\lambda \leq 387$ nm) والذي يشكل حوالي (5%) من الأشعة الشمسية، أي يمكن الاستفادة من الأشعة الشمسية في تفعيل TiO_2.

بالرغم من أن بقية أنصاف النواقل تبدو جيدة إلاأنها لا تكافئ TiO_2 في صلاحيتها للعملية، حيث ينحل ZnO في المحاليل الحمضية فلا يمكن استخدامه في التطبيقات العملية، في حين يتفكك كل من GaP وCdS في أثناء إعادة الدورة الحفزية.

4.3. آلية التفكك الضوئي الحفزي على سطح أكسيد التيتانيوم:

يحدث في البداية امتزازٌ للمادة العضوية على سطح الحفاز، بعدها، وبنتيجة تشعيعٍ أكسيد التيتانيوم بأشعةٍ أطول موجاتها ($\lambda \leq 365nm$) وتتمتع بطاقةٍ أكبر أو تساوي (3.2eV)، يؤدي ذلك إلى تجاوز الفجوة الطاقية لنصف الناقل، لتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل مكونة ثنائية (إلكترون – ثقب) لها عمرٌ معين على هذا السطح.

$$TiO_2 + h\nu(UV) \rightarrow TiO_2(e^-,h^+)$$

يتبع هذا التشكل انتشار سريع لحاملات الشحنة على سطح حبيبات الحفاز. تشارك كل من الإلكترونات والثقوب بتفاعلات أكسدة-إرجاع ينتج عنها تفكك كامل للمركبات العضوية وفقاً لما يلي:

- **عند عصابة التكافؤ:**

تحدث تفاعلات أكسدة ناتجة عن انتقال إلكترون من RX (الملوث العضوي) وجزيئات الماء H_2O وشوارد الهيدروكسيل OH^- الممتزة على سطح الحفاز:

$$TiO_2(h^+) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet+}_{ads} \rightarrow \text{Oxidation of RX}$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + H^+ + HO^{\bullet}_{ads}$$

$$TiO_2(h^+) + HO^-_{ads} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ads}$$

$$HO^{\bullet}_{ads} + RX_{ads} \rightarrow \text{Degradation of RX}$$

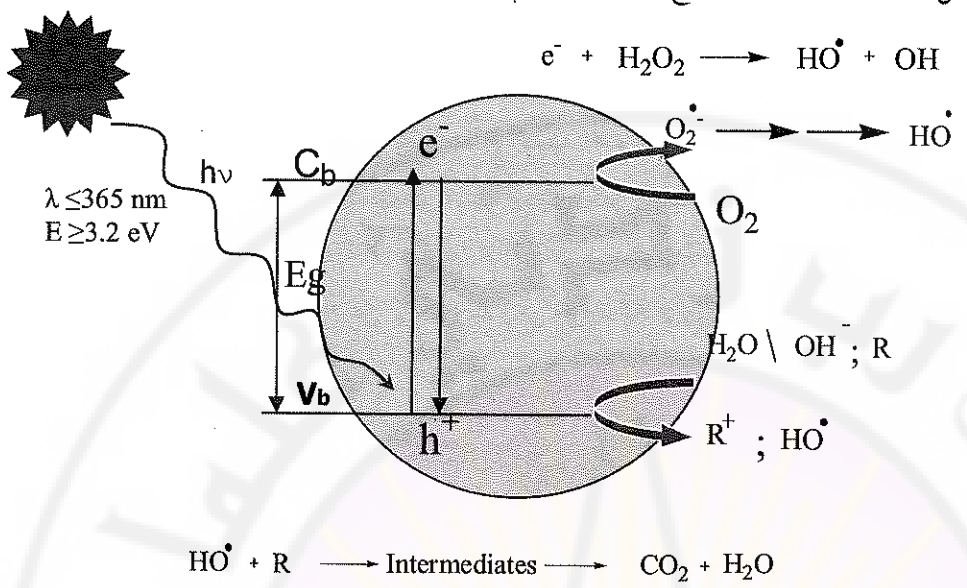
- **عند عصابة التوصيل:**

يشارك الأكسجين الجزيئي بتفاعلات انتقال إلكترونٍ من عصابة التوصيل في الحفاز إلى الأكسجين الجزيئي:

$$O_2 + TiO_2(e^-) \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-}$$

نرى مما سبق أن كلاً من جذور الهيدروكسيل الممتزة المتشكلة والثقوب الموجبة سوف تشارك في تحطيم المركب العضوي.

يبين /الشكل 4-2/ مخططاً تمثيلياً لسطح أكسيد التيتانيوم والظواهر الجارية عليه.



الشكل 4-2

5.3. تأثير بعض العوامل الأساسية على الحفز الضوئي اللامتجانس:

1.5.3. تركيز الحفاز (Catalyst concentration) (La concentration du catalyseur):

يختلف تأثير تركيز الحفاز باختلاف طريقة إضافته إلى وسط التفاعل، حيث يمكن إضافته إما بشكل معلّق مما يعني ضرورة فصله في نهاية العملية، أو بشكل مثبّت على سطح داعم ويدوّر المحلول فوقه بشكلٍ مستمر. وتتميز هذه الطريقة عن سابقتها بعدم الحاجة إلى فصل الحفاز في نهاية عملية المعالجة بالإضافة إلى إمكانية استخدامه بشكلٍ مستمر. تتعلق سرعة التفاعل في الحالتين بتركيز الحفاز حيث تزداد السرعة بازدياد تركيزه.

2.5.3. درجة الحرارة (Temperature) (La température):

لا تتأثر معظم التفاعلات المحفزة ضوئياً بشكل واضحٍ بدرجة الحرارة، لأن التحفيز يتم في هذه الحالة بفعل الأشعة الضوئية، وفي حالات نادرة أبدت مثل هذه التفاعلات تأثراً بدرجة الحرارة، حيث يشجع تناقص درجة الحرارة عملية الامتزاز، التي هي عملية تلقائية وناشرة للحرارة، ويشجع أيضاً امتزاز منتجات التفاعل. وعلى العكس يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى قيم أعلى من (80°C) إلى حدوث عمليات انتزاز الملوثات من على سطح الحفاز.

3.5.3. pH الوسط:

تبلغ نقطة التعادل الكهربائي (pH_{pzc})، وهي قيمة الـ pH التي يكون عندها سطح أكسيد التيتانيوم غير مشحون، (pH=6.8). يؤدي تغير قيمة pH الوسط إلى تغيرٍ في شحنة سطح TiO_2، حيث يكتسب هذا السطح شحنة موجبة في الأوساط الحامضية (pH<6.8) حسب المعادلة:

$$HO^-_{ads} \xrightarrow{H^+} H_2O_{ads} \xrightarrow{H^+} H_3O^+_{ads}$$

$$MO^- \xrightarrow{H^+} MOH \xrightarrow{H^+} MOH_2$$

أما في الأوساط القلوية (pH>6.8) فسيكتسب سطح الأكسيد شحنةً سالبة، وبما أن الامتزاز هو المرحلة الأساسية في تفاعل التفكك على سطح نصف الناقل، فإن تفاعل التحطيم الضوئي المحفز للمركبات العضوية يعتمد وبشكلٍ كبير على pH الوسط، والذي سيؤثر في امتزاز المركبات نتيجةً لتغير شحنة نصف الناقل أو شحنة المركبات ذاتها.

4.5.3. الأملاح اللاعضوية (Inorganic salts) (Les sels inorganiques):

يمكن لبعض الشوارد الموجودة في المياه الملوثة (مثل الكلوريد، البروميد، السولفات، الفوسفات) أن تؤثر سلباً في فعل TiO_2 الحفزي، حيث يمكن أن تشارك بأحد الأفعال التالية:

- تخفيض نسبة الضوء الوارد إلى الحفاز نتيجة امتصاص جزءٍ منه من قبل بعض الشوارد كالحديد الثلاثي.
- المساعدة على إعادة الاتحاد بين الثقب الموجب والإلكترون السالب كما هو الحال عند وجود شوارد الحديد الثلاثي أيضاً.
- استهلاك الثقب الموجب المتشكل على السطح مثل تفاعله مع (I^-, Br^-).
- استهلاك جذور الهيدروكسيل وغيرها من الدقائق المؤكسدة.
- الامتزاز التنافسي على سطح الحفاز مثل (Pb^{2+}) و (Cl^-).

بالمقابل يمكن أن يؤدي وجود شوارد أخرى إلى تغيرٍ إيجابي في العملية، كوجود الشوارد ذات القدرة على التقاط الإلكترونات مثل (Ag^+,Fe^{3+},Cu^{2+})، كما يمكن أن تؤدي بعض الشوارد مثل الحديد الثنائي أو النحاس الأحادي دوراً إضافياً حيث تحفز حدوث تفاعلات الفنتون والفوتو-فنتون ضمن المنظومة.

5.5.3. الكثافة الضوئية وطول الموجة:

La densité photonique et la longueur d'onde (Photonic density & Wavelength)

تتناسب سرعة تفاعل التفكك الضوئي الحفزي مع الكثافة الضوئية تناسباً طردياً مما يؤكد آلية عمل الحفاز، حيث إن زيادة تفاعلية الحفاز بزيادة الكثافة الضوئية ناتجة عن ازدياد الشحن المتشكلة

(الإلكترونات والثقوب).أما بالنسبة لطول الموجة فإن سرعة التفاعل تختلف باختلاف طول الموجة الـذي يتبع طيف امتصاص الحفاز.

6.5.3. الامتزاز على سطح الحفاز:

L'adsorption sur le surface du catalyseur) (Adsorption on the catalyst surface)

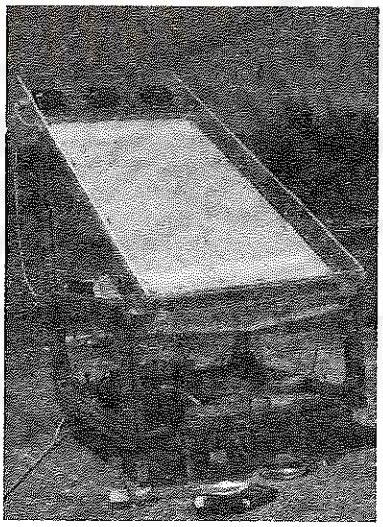
يعد الامتزاز على سطح نصف الناقل أحد أهم مراحل تفاعلات التفكك الضوئي المحفّـز، حيـث يؤدي امتزاز مانحات الإلكترونات ومستقبلاتها دوراً مهماً وأساسياً في التفاعل.

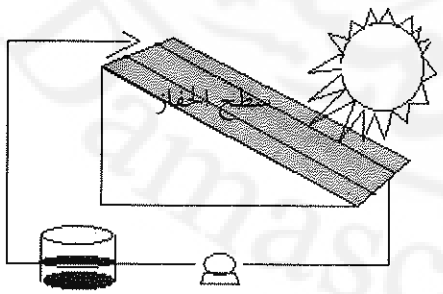
وقد تبين وجود مواقع امتزاز خاصة بكل دقيقة، حيث تختلف مواقع امتزاز الهيدروكسل عن تلـك العائدة للماء أو العائدة للمركب العضوي، كما تبين أن قوة امتزاز جذور الهيدروكسيل المتشـكلة علـى سطح الحفاز كبيرةٌ إلى حدٍّ يمنع انتزازها وانتشارها في وسط التفاعل مما يؤكد أن تفاعلات التفكك تحدث حصراً على سطح الحفاز.

4. تطبيقـات الأشـعة الشمسـية (Sun rays applications) Les applications des rayons du soleil):

يمكن للإشعاع الشمسي فوق البنفسجي ذي الأطوال الموجية (300 – 400 nm) أن يحفّز تفاعلات التفكك الضوئي المحفز بوجود TiO_2، وبالتالي يمكن الاستفادة بشكلٍ فعالٍ من الأشعة الشمسية في تزويـد المنظومة الحفزية بالطاقة الضوئية اللازمة.

يبين /الشكل 4-3/ رسماً تخطيطياً وصورةً لمفاعل السرير الثابت ذي الطبقة الرقيقـة (Thin-film TFFBR (fixed-bed reactor المستخدم في تجارب تخفيض الـ COD لمياه نهر بـردى في الشـروط المحلية السائدة في مدينة دمشق.





الشكل 4-3

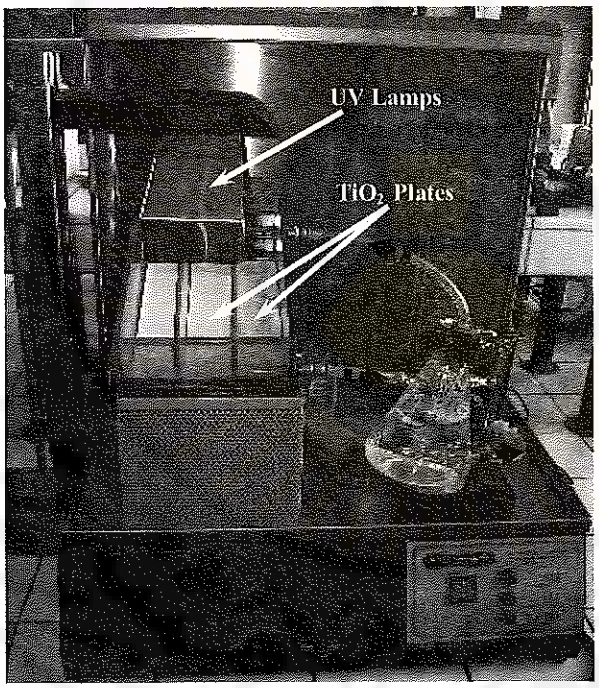
القســـــم العملي

تهدف التجربة إلى معالجة المياه العادمة الصناعية للتخلص من ملوثاتها العضوية، ويعتمد مبدؤها علـــى تمرير الماء المراد معالجته على سطح حفازٍ من أكسيد التيتانيوم منضدٍ على صفائح زجاجية بشكلٍ جيـــد، ثم تعريض سطح الحفاز إلى أشعة UV بطول موجة ($\lambda \leq 365$ nm).

نجري تحليلاً لتركيز الملوث العضوي المدروس قبل المعالجة ثم على فتراتٍ محددة من المعالجة لمراقبة كفاية عملية التفكيك، ويُجرى أيضاً تحليلٌ لمعرفة COD للملوث الأصلي ثم بعد فترةٍ معينةٍ من التفكيك.

يستخدم محلولٌ صباغي بتركيزٍ ملائم كمثالٍ عن مياه عادمة ملوثة عضوياً

يبين /الشكل 4-4/ صورةً للجهاز المستخدم في معالجة المياه بتقانـــة التفكيـــك الحفـــزي الضـــوئي المؤكسد.



الشكل 4-4

أولاً: خطـــــوات العمل:

1. يُغسل الجهاز بالماء العادي لمدة (5min).
2. تُنشّط الصفائح بمحلولٍ ممدد من الماء الأكسجيني مع التشعيع مدة (15min).
3. يُغسل الجهاز جيداً بالماء المقطر.
4. يُحضّر (1000 ml) من محلولٍ صباغيٍ ذي تركيزٍ معلوم.

5. يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} لهذا المحلول، وتُسجّل قيمة امتصاصيته.

6. تُجهّز سلسلةٌ عياريةٌ مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{max}.

7. يُرسم خطٌ بيانيٌ يمثّل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كلٍ منها.

8. يُوضع (600 ml) من محلول الصباغ في جهاز التفكيك الضوئي، ويُدوّر فوق الصفائح دون تشعيعٍ حتى انتهاء عملية الامتزاز وتُسجّل الامتصاصية حينئذٍ.

9. ابدأ عملية تشعيع الصفائح مع التدوير المستمر للمحلول وافحص الامتصاصية كل (15min).

10. تُحسب نسبة التفكيك المئوية عند كل مرحلةٍ من مراحل القياس بتطبيق القانون:

$$\text{نسبة التفكيك المئوية} = \frac{\text{التركيز الابتدائي} - \text{التركيز النهائي}}{\text{التركيز البدائي}} \times 100$$

11. يُرسم خطٌ بيانيٌ يمثّل علاقة نسبة التفكيك المئوية بدلالة زمن التفكيك.

ثانياً: حساب قيمة المتطلب الكيميائي للأكسجين:

1. تُحسب قيمة COD للمحلول الصباغي الأصلي حسب الطريقة الموصوفة أدناه.
2. تُحسب قيمة COD للمحلول الصباغي بعد مرور مدةٍ زمنيةٍ كافيةٍ من التشعيع.
3. قارن بين قيمتي الـ COD وبين نسبة التفكيك المئوية المحسوبة.

طريقة الجملة المفتوحة المرتدة (Open Reflux Method) في تحديد المتطلب الكيميائي للأكسجين (الطريقة 5220 B المصادق عليها من لجنة الطرائق الدستورية، 1997):

1- مناقشة عامة:

تتأكسد معظم أنواع المواد العضوية بواسطة مزيجٍ من حمضي الكروم والكبريت في حالة الغليان. تكثف العينة ارتدادياً في محلولٍ حمضيٍ قوي مع كميةٍ زائدة معلومة من ثاني كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$). تعاير الكمية غير المرجعة المتبقية من ($K_2Cr_2O_7$) بعد انتهاء التهضيم بواسطة ملح مور (كبريتات الحديد II والأمونيوم) لتحديد كمية ($K_2Cr_2O_7$) المستهلكة، وتحسب كمية المادة المتأكسدة على أساس المكافئ الأكسجيني.

ويجب أن تبقى نسب أوزان الكواشف المستخدمة، أحجامها وتراكيزها ثابتة حتى لو كان حجم العينة المأخوذ أكبر من (50ml). يمكن تخفيض مدة التكاثف المرتد الزمنية (2 ساعة) إذا تبين أن مدةً زمنيةً أقصر تعطي النتائج نفسها.

تصل نسبة الأكسدة النظرية لمعظم المركبات العضوية حتى (95-100%). يقاوم البيريدين ومشتقاته عملية الأكسدة، بينما يتأكسد من المركبات العضوية الأليفاتية غير المتفرعة الطيارة ما هو على تماسٍ مع المؤكسد فقط. يمكن زيادة فعالية أكسدة هذه المركبات الطيارة بإضافة كبريتات الفضة (Ag_2SO_4) كوسيط، الذي يمكن له أن يتفاعل مع الكلوريد، البروميد واليوديد الموجودة في المحلول لينتج رواسب قليلة الانحلال.

يمكن التغلب على الصعوبات الناشئة عن وجود الهاليدات بتعقيدها بكبريتات الزئبق ($HgSO_4$) قبل البدء بعملية التكاثف المرتد حيث يضاف (1g) من ($HgSO_4$) لكل (50ml) من العينة.

يؤثر وجود شوارد النتريت (NO_2^-) في قيمة (COD) بشكلٍ مهمل، نظراً لقلة تراكيز (NO_2^-) في المياه التي لا تتجاوز (1-2mg-N/l)، ولكن يمكن الحد من هذا التداخل بإضافة حمض السلفاميك بنسبة (10mg) منه لكل (1mg) من (NO_2^-) الموجود في حجم العينة المستخدم.

تتأكسد الأصناف اللاعضوية المرجعة (مثل الحديد II، السولفيد، المنغنيز II،...) كمياً تحت شروط الاختبار المطبقة، فمن أجل تحديد (COD) لعيناتٍ تحتوي كمياتٍ معتبرةً من هذه الأصناف، يمكن أن تجرى أكسدةٌ مماثلة لعينةٍ تحتوي على تركيزٍ ابتدائيٍ معلوم من هذه الأصناف المتداخلة، ويمكن أن يجرى بعدها تصحيحٌ لقيمة (COD) الناتجة.

2- الكواشف:

2-1. محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم (0.04167*M*): حل (12.259g) من ($K_2Cr_2O_7$) القياسي الأولي، المجفف مسبقاً عند (103°C) مدة ساعتين، في الماء المقطر ومدد إلى (1000mL).

2-2. كاشف حمض الكبريت: أضف (Ag_2SO_4) إلى حمض الكبريت المركز (5.5 g Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4)، أو (6.6g Ag_2SO_4 /L H_2SO_4) واترك المحلول راكداً من يومٍ إلى يومين لتمام انحلال (Ag_2SO_4).

2-3. محلول من مشعر ثنائي فينيل الأمين: يُحل (0.5 gr) من ثنائي فينيل الأمين في (100ml) من حمض الكبريت المركز ثم يصب هذا المحلول فوق (20ml) من الماء المقطر. يحفظ هذا المحلول في عبوة زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق.

2-4. محلول قياسي مقيّس من كبريتات الحديدي والأمونيوم (FAS)، تركيزه تقريباً (0.25*M*): حل (98g) من $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\}$ في الماء المقطر. أضف (20mL) من حمض الكبريت المركز. برّد، ومدد الحجم حتى (1000mL). قيّس هذا المحلول يومياً بواسطة محلولٍ قياسيٍ من ($K_2Cr_2O_7$) كما يلي:

مدد (25mL) من محلول ($K_2Cr_2O_7$) القياسي المحضر إلى حوالي (100mL). أضف (30mL) من حمض الكبريت المركز وبرّد. عاير بمحلول (FAS) وباستخدام {0.1 to 0.15mL (نقطتان إلى ثلاث نقاط)} من مشعر ثنائي فينيل الأمين.

$$\text{Molarity of FAS solution} = \frac{\text{Volume } 0.04167M\ K_2Cr_2O_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.25$$

2-5. **كبريتات الزئبق ($HgSO_4$)**: مسحوق أو بلورات.

2-6. **حمض السلفاميك**: يتطلب إضافته فقط فيما إذا أريد حذف تدخل شوارد النتريت.

2-7. **فتالات البوتاسيوم الحامضية (KHP) القياسية** : اسحق بلطف وجفف ($HOOCC_6H_4COOK$) عند الدرجة (120°C) حتى الوزن الثابت. أذب منها (425mg) في الماء المقطر ومدد الحجم حتى (1000mL). تمتلك (KHP) قيمة COD نظرية تبلغ (1.176 mgO_2/mg)، ويملك هذا المحلول قيمة COD نظرية (500µg O_2/mL).

تدوم ثباتية هذا المحلول، إذا حفظ مبرداً، لمدة ثلاثة أشهر في حال غياب النمو الحيوي المرئي.

3- طريقة العمل:

3-1. **معالجة عيناتٍ ذات قيم (COD>50 mg O_2/L)**: ضع (50.0mL) من العينة في دورق (500-mL) مجهز للتكاثف المرتد {استخدم جزء أصغر ومدد إلى (50.0mL) في حال كانت العينات تملك قيم (COD>900 mg O_2/L)}. أضف (1g) من كبريتات الزئبق، بضع كرياتٍ زجاجية، ثم أضف ببطءٍ شديد (5.0mL) من كاشف حمض الكبريت مع المزج حتى تنحل ($HgSO_4$). برّد مع المزج لتفادي الضياع المحتمل للمواد الطيارة. أضف (25.0mL) محلول (0.04167M $K_2Cr_2O_7$) وامزج. صل الدورق بالمكثف ودور فيه ماء التبريد. أضف (70mL) من كاشف حمض الكبريت من خلال النهاية العلوية المفتوحة للمكثف مع استمرار التحريك والمزج. (**تحذير**: امزج المزيج بشكلٍ جيد قبل تطبيق الحرارة لتجنب التسخين الموضعي لأسفل الدورق وإمكانية انفجار محتوياته.

غطِ نهاية المكثف العلوية المفتوحة ببيشرٍ صغير لتجنب دخول المواد الغريبة إلى المزيج المتكاثف، ثم كثّف ارتدادياً لمدة ساعتين. برّد بعد انتهاء المدة، واغسل المكثف بالماء المقطر. افصل المكثف المرتد ومدد المزيج إلى ضعفي حجمه بواسطة الماء المقطر. برّد إلى درجة حرارة الغرفة. يضاف (10ml) من حمض الفوسفور كعامل عزل وثلاث نقاط من محلول المشعر ثم تعاير الزيادة من ($K_2Cr_2O_7$) بواسطة محلول (FAS). عند بدء تغير اللون يضاف من نقطتين إضافيتين من محلول المشعر وتستمر المعايرة حتى انقلاب اللون من البنفسجي إلى الأخضر المزرق. يجب أن تكون التحديدات المطابقة ضمن (5%) من متوسطها. يمكن أن تتطلب العيناتِ الحاوية على مواد صلبةٍ معلقة أو على مكوناتٍ بطيئة التأكسد تحديداتٍ إضافية.

أجر، بنفس الطريقة، تكاثفاً مرتداً ومعايرةً لعينةٍ شاهدة تحوي الكواشف وحجماً من الماء المقطر يعادل حجم العينة المأخوذ.

3-2. **الطريقة البديلة للعينات منخفضة الـ COD**: اتبع نفس خطوات الطريقة السابقة ولكن بوجود استثنائين:

(*i*) استخدم محلول ($0.004167\ M\ K_2Cr_2O_7$) القياسي. (*ii*) عاير بواسطة محلول FAS ($0.025M$) المقيس. احرص أشد الحرص عند استخدام هذه الطريقة لأنه يمكن ،حتى لآثار المواد العضوية على الزجاجيات أو في الجو، أن تحدث أخطاءً كبيرة. إذا تطلب الأمر زيادةً أخرى في الحساسية، ركّز حجماً أكبر من العينة قبل تهضيمها بالتكاثف المرتد كما يلي: أضف كل الكواشف إلى حجم عينةٍ أكبر من (50.0mL)، ثم أخفض الحجم الكلي إلى (150mL) بالغليان في دورق التكثيف المفتوح دون وصل المكثف المرتد. احسب كمية ($HgSO_4$) اللازم إضافتها (قبل التركيز) على أساس النسبة الوزنية 10:1, $HgSO_4:Cl^-$ باستخدام كمية (Cl^-) الموجودة في حجم العينة الأصلي. أجر عينةً شاهدة باتباع نفس الطريقة. تملك هذه التقنية ميزة تركيز العينة دون الفقدان الكبير للمواد الطيارة سهلة التهضيم.

3-3. **تحديد المحلول العياري**: قيّم نوعية الطريقة، وجودة كواشفها بإجراء الاختبار على محلولٍ قياسيٍ من فتالات البوتاسيوم الحامضية.

4- **الحســـــابات**:

$$\text{COD as mg } O_2/L = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{ml sample}}$$

حيث:

A= حجم (FAS) اللازم للشاهد.

B= حجم (FAS) اللازم للعينة.

M= مولية محلول (FAS).

8000= الميلي مكافئات الوزنية للأكسجين X (1000ml/L)

ثالثاً: تنظيم نتائج التحاليل السابقة:

يُرسم المنحنيان البيانيان المطلوبان وتُنظّم النتائج في جدولٍ كالتالي:

معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التفكيك الضوئي الحفزي السطحي المؤكسد

أسماء المحللين:		التاريخ:
تركيز المحلول الصباغي: mmol/l	nm λ_{max}=	Abs =

السلسلة العيارية	التـــــركيز (mmol/l)	الامتصاصيـــــة
1		
2		
3		
4		
5		

عينة المحلول المعالج	الامتصاصيـــــة	التـــــركيز (mmol/l)	نسبة التفكك %
عند انتهاء الامتزاز			
بعد 15min من التشعيع			
بعد 30min من التشعيع			
بعد 45min من التشعيع			
بعد 60min من التشعيع			
بعد 75min من التشعيع			
بعد 90min من التشعيع			
بعد 105min من التشعيع			
بعد 120min من التشعيع			

تعيين قيم المتطلب الكيميائي للأكسجين

قيمة COD للمحلول الصباغي الأصلي	mg O_2/L
قيمة COD لعينة من المحلول المعالج مأخوذة بعد _____ min من بدء التشعيع	mg O_2/L

الاستنتاجات:.....

.....

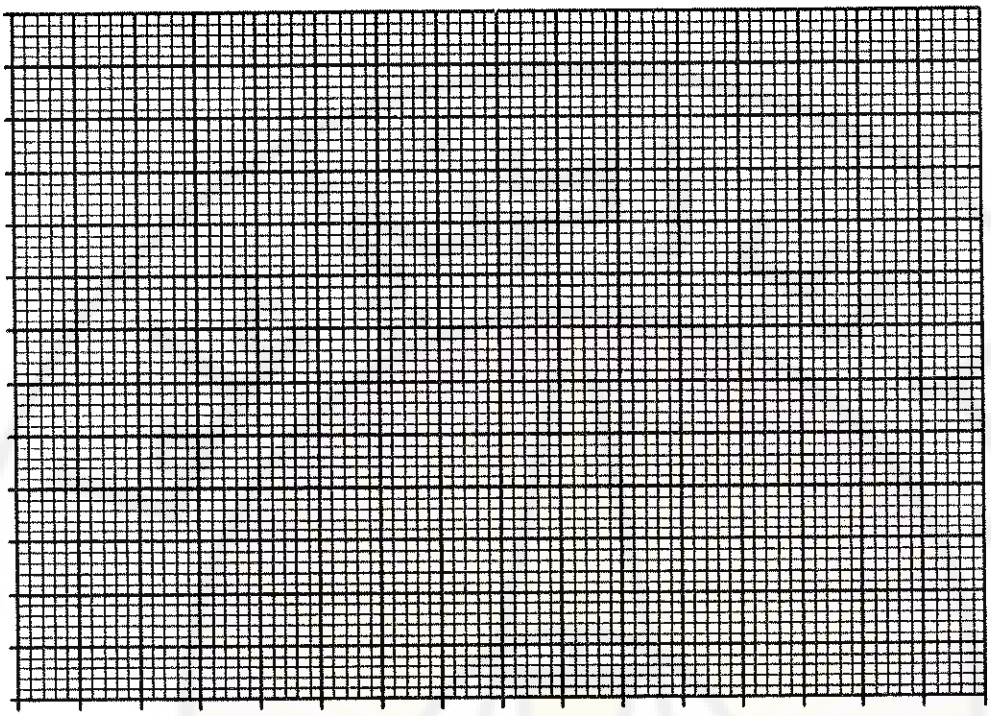
.....

.....

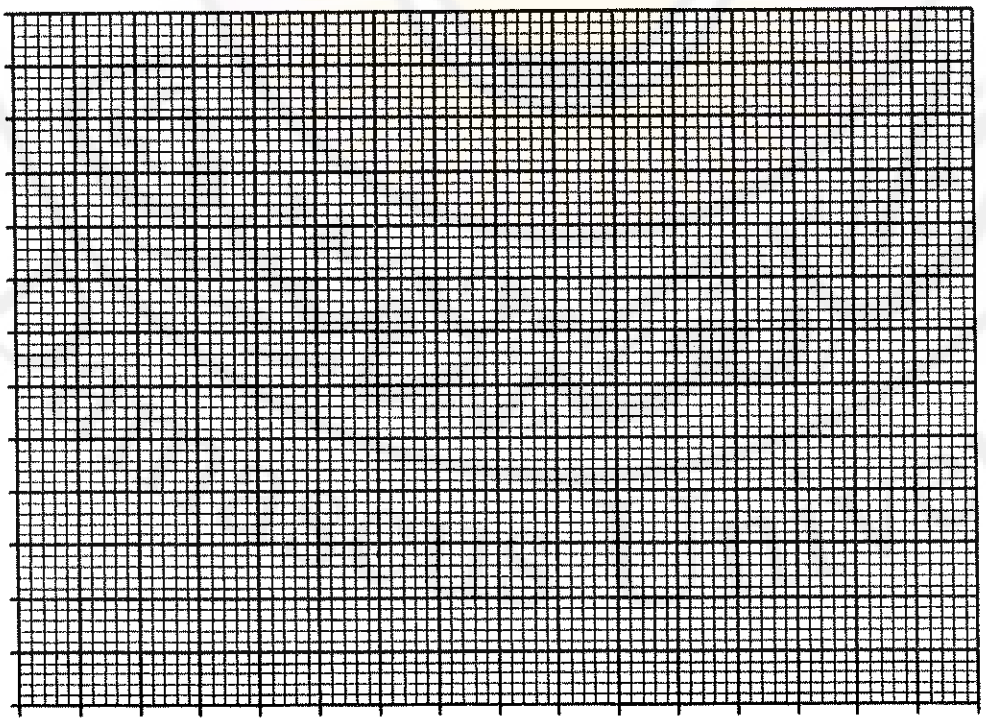
.....

.....

تمثيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كلٍ منها



تمثيل علاقة نسبة التفكيك المئوية بزمن التفكيك




وقل رب زدني علما
Damascus University

التجربة الخامسة

تقانات معالجة المياه (4)
معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية
بتقانة التخثير الكيميائي والتندّف

Treatment of Waste Water Using Chemical Coagulation & Flocculation Traitement de l'eau usée en utilisant la Coagulation Chimique et la floculation

---

القســـــم النظري

1. مقدمـــــة (Introduction):

أدى تلوث المياه إلى أضرارٍ كبيرةٍ في مجتمعات الكائنات المائية النباتية و الحيوانية وإلى عدم القدرة على التنقية الذاتية فكان من المهم إيجاد طرائق تنقية مساعدة لتلك العمليات، مثـــل المعالجـــة بالأشـــعة فـــوق البنفسجية، المعالجة بالأمواج فوق الصوتية. وبسبب تكلفتها الاقتصادية الكبيرة تم البحث عن طرائق تنقيـــةٍ بسيطة فيزيائية-كيميائية ومنها طرائق التخثير والتندّف التي تعتبر من أكثر طرائق التنقية المستخدمة للمياه و هي موضوع هذه التجربة.

تهدف عملية التخثير (Coagulation) والتندّف (Flocculation) إلى تصفية المياه لأنها تحـــد مـــن الجسيمات الصلبة المعلقة وتساعد على إزالة التلون، وتعد من أهم مراحل معالجة المياه الســـطحية والميـــاه العادمة نظراً لما تحويه مصادر المياه السطحية من مواد ناتجة عن انجراف التربة،التفسخ النباتي والأحياء الدقيقة لتنتج المواد الصلبة المعلقة، المعدنية (رمل، طين...) أو العضـــوية، والجســـيماتٍ الغرويـــة (Colloidal) (Colloïdes) المسببة للعكارة والتلون "ذات القطر الأصغر من ميكرونٍ واحد".

لا يعد التخلص من المواد كبيرة الحجم مشكلةً مستعصية نظراً لترسبها بفعل الجاذبية الأرضية، بينمـــا تُخثّر الجسيمات صغيرة الأبعاد كيميائياً لتشكل جسيماتٍ أكبر يسهل التخلص منها بترســـيبٍ وترشـــيحٍ لاحقين.

يبين /الجدول 1-5/ العلاقة بين حجم الدقائق وترسبها من المحلول.

قطر الجسيمة (cm)	الحجم التقريبي	سرعة الترسب	
		cm/sec	الوقت اللازم لترسب متر واحد
0.05	رمل	10.4	10 ثانية
0.01	رمل ناعم	0.42	4 دقائق
0.001	وحل	0.0042	7 ساعات
0.0001	بكتيريا	0.000042	28 يوم
0.00001	جسيمات غروية	0.00000042	8 سنوات

الجدول 1-5

2. مصطلحات (Terms) (Des termes):

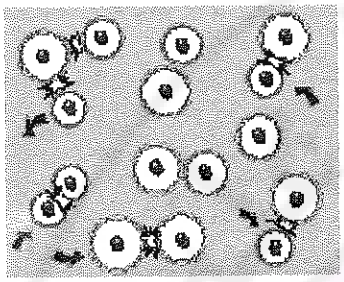
- **التخثير الكيميائي**: هو عملية إزالة استقرار (Destabilizing) (Déstabilisation) الجسيمات الغروية. تتم باتحاد الدقائق الصغيرة نتيجة عملياتٍ فيزيائيةٍ وكيميائية. يتصف التخثير الكيميائي بأنه عمليةٌ غير عكوسة.
- **المادة المخثرة (Coagulant)**: هي مادةٌ كيميائية (كأملاح الألمنيوم أوالحديد أو بعض البوليميرات) تتصف بقابليتها للامتزاز و/أو لتعديل الشحنة.
- **التندّف**: هو عملية تكتل فيزيائية للجسيمات غير المستقرة المتخثرة، ينتج عنه زيادة أبعادها وبالتالي سهولة ترسيبها. تتصف عملية التندّف بإمكانية عكسها بعمليةٍ تسمى نزع التندّف (Deflocculation).
- **المنظومات الغروية (Colloidal Systems) (Les systèmes de Colloïdes)**: هي المنظومات الحاصلة عند الانتشار الجيد لإحدى حالات المادة (الصلبة، السائلة أو الغازية) في الحالة الأخرى لتتشكل جسيماتٌ ذات خصائص مميزة لها أهميةٌ عمليةٌ كبيرة.
- **كمون زيتا (Zeta Potential)**: هو خاصيةٌ فيزيائية تتصف بها أي دقيقةٍ في معلق، ويُعرّف بأنه الشحنة الكهربائية على مسافةٍ معينةٍ من هذه الدقيقة. يمكن أن يستخدم كمون زيتا للتحكم الأمثل بتشكيل المعلقات والمستحلبات، ولإعطاء فكرةٍ عن قوى التآثر الكهربائي بين الدقائق المشتتة مما يساعد على التنبؤ بمقدار ثباتها في المحلول.

3. وصف سريع لعملية التخثر والتندّف:

يُعدِّل المخثر الكيميائي المضاف في مرحلة المزج السريع الشحنة السطحية للمادة الغروية (التي تكون على الأغلب سالبة)، فيزيل قوى التنافر بينها مما يسمح بتماس المواد الصلبة المعتدلة المعلقة، وإلى اندماج بعضها مع البعض الآخر في مرحلة المزج البطيء لتشكيل ندفٍ مؤلفة من ترسبات الأكاسيد المعدنية المائية مع الجسيمات الغروية، وهذا يؤدي لترسبها بسهولةٍ أكثر.

إذاً، تمر هذه العملية بمرحلتي مزج، مزجٌ سريع يهدف إلى بدء عملية التخثير وضمان امتـــزاجٍ جيـــدٍ لمكونات المحلول، ومزجٌ بطيء يهدف إلى حدوث عمليات الاندماج لتشكيل جزيئـــاتٍ كـــبيرة الأبعـــاد تترسب بسهولةٍ بفعل الجاذبية.

4. ثباتية الجســـيمات في الماء (Particles stability) (La stabilité des particules):



الشكل 1-5

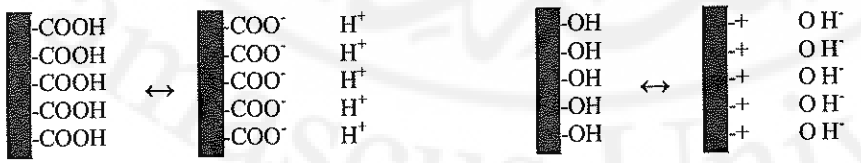
تمنع شحنة الجسيمات تخثرها الطبيعي، حيـــث تكـــون معظمهـــا مشحونةً بشحنةٍ سالبة تُسبب تنافر هذه الجسيمات فيما بينها لتميل إلى التفرّد والتشتت في المحلول /الشكل 1-5/. يمكن الـــتحكم بشـــحنة الدقائق بتغيير pH الوسط، أو بتغيير الأصناف الشاردية في المحلـــول أو بإضافة مادةٍ فعالةٍ سطحياً.

وضع كلٌ من العلماء (Derjaguin, Verwey, Landau and Overbeek) نظرية DVLO التي تعالج ثباتية المنظومات الغروية، حيث تُرجع ثباتية مثل تلك المنظومات إلى تابع الكمون الطاقي الكلي لهـــا Vt، وتُحدد هذه الثباتية بمجموع قوتين ناشئتين بين جسيمتين تقترب إحداهما من الأخرى نتيجة الحركـــة البراونية (Brownian motion)، وقوى Van der waals التجاذبية Va وقـــوى الطبقـــة المضـــاعفة الكهربائية التنافرية Vr.

5. مصادر نشوء الشحنة السطحية للجسيمات (Surface charge origins) (Les origines de la charge du surface):

1.5. تشرّد الزمر السطحية (Ionization of surface groups):

يكتسب السطح شحنةً سالبةً عند تشرّد الزمر السطحية الحمضية، بينما يكتسب شحنةً موجبـــةً عند تشرّد الزمر السطحية الأساسية، ويتعلّق مقدار هذه الشحنة بالقوة الحمضية أو الأساسية للزمـــر السطحية وبـــ pH المحلول.



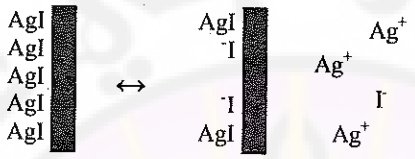
{نقطة التعادل الكهربائي (شـــحنة معتدلـــة) ≡SiOH} & (تعني السطح "≡") Silica : مثـــال

$\equiv SiOH_2^+ \Leftrightarrow \equiv SiOH + H^+$ [(≡SiOH) pH < 3 يأخذ بروتون عند ➔ $\equiv SiOH_2^+$, + شحنة]

$\equiv SiOH \Leftrightarrow \equiv SiO^- + H^+$ [(≡SiOH) pH > 3 يعطي بروتون عند ➔ $\equiv SiO^-$, - شحنة)]

2.5. الخسارة التباينية للشوارد من الشبكة البلورية (Differential loss of ions from the crystal lattice):

إذا وُضعت بلورةٌ في المياه، فستنحل شواردها، فإذا كان مقدار الشوارد الموجبة والسالبة المنحلة متكافئاً، فسيكون السطح عديم الشحنة، أما إذا تمتّع نوعٌ من الشوارد بانحلالٍ مفضل عن الآخر، فسيترك سطحاً مشحوناً بالشحن المعاكسة.



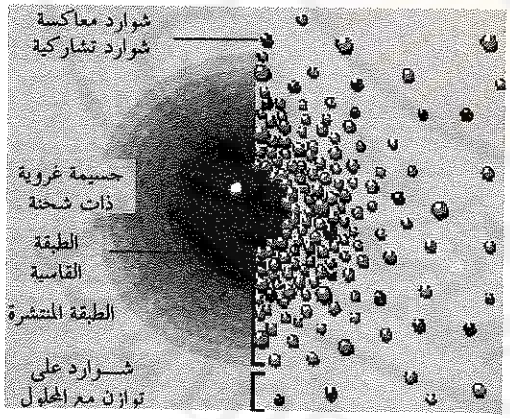
3.5. امتزاز الأصناف المشحونة (Adsorption of charged spaces):

يمكن أن تُمتز الشوارد والمواد الفعالة سطحياً بشكلٍ نوعي على سطح جسيمة بفعل قوى فاندرفالس أو روابط هيدروجينية، مؤديةً لاكتساب السطح شحنةً موجبة في حالة المواد الفعالة الكاتيونية، وسالبة في حالة المواد الفعالة الأنيونية.

6. القوى الكهربائية الميكروسكوبية في المنظومات الغروية:

يُستخدم نموذج الطبقة المضاعفة (Double Layer) لتخيّل البيئة الشاردية بالقرب من جسيمةٍ مشحونة (بشحنةٍ سالبة للتبسيط)، ولشرح كيفية نشوء القوى الكهربائية التنافرية حولها.

1.6. تأثير الجسيمة على الشوارد الموجبة (الشوارد المعاكسة):



الشكل 2-5

تجذب الجسيمة بعض هذه الشوارد المعاكسة (Les ions inversés) (Counter Ions) لتتشكل طبقةٌ ملتصقةٌ مستقرة حول سطح الجسيمة تسمى الطبقة القاسية (Stern Layer) (La couche sévère). تُجذب الشوارد الموجبة المتبقية من قبل الجسيمة السالبة ولكنها في الوقت نفسه تتأثر بقوى تنافرية من قبل الطبقة الموجبة القاسية المتشكلة ومن الشوارد الموجبة القريبة التي تجرّب الاقتراب من الجسيمة /الشكل 2-5/. ينتج عن ذلك توازنٌ ديناميكي لتتشكل طبقةٌ أخرى من الشوارد المعاكسة تدعى الطبقة المنتشرة (Diffuse Layer) (La couche diffusée) لها تركيزٌ مرتفع بالقرب من الجسيمة، يتناقص كلما ابتعدت عنها.

تُشكّل الشوارد المعاكسة في الطبقة القاسية الملتصقة، والجو المشحون في الطبقة المنتشرة ما يدعى بالطبقة المضاعفة.

2.6. تأثير الجسيمة على الشوارد السالبة (الشوارد التشاركية):

يزداد تركيز الشوارد التشاركية (Co-Ions) كلما ابتعدنا عن الجسيمة السالبة بسبب تناقص تأثير قوى التنافر التي تُحجب من قبل الشوارد الموجبة.

3.6. سماكة الطبقة المضاعفة (Double Layer Thickness):

تعتمد سماكتها على تراكيز الشوارد الموجبة المعاكسة في المحلول، وعلى تكافؤ هذه الشوارد أيضاً. فيسبب ارتفاع تكافؤ الشوارد أو ازدياد تركيزها ما يدعى انضغاط الطبقة المضاعفة (Double layer compression).

بما أنّ قوى التنافر بين جسيمتين تصبح كبيرةً عند اقترابهما من بعضهما وابتداء طبقتيهما المضاعفتين بالتصادم، فكلما انضغطت هذه الطبقات كلما زادت فرص تكتل الجسيمات وتخثرها.

4.6. كمون زيتا (Zeta Potential):

يُدعى الكمون الواقع في نقطة الاتصال بين الطبقة القاسية والطبقة المنتشرة بكمون زيتا. يعد كمون زيتا مقياساً مباشراً للشحنة السطحية، ويعتبر أداةً هامةً لضبط عملية التخثير حيث تشير التغيرات في كمون زيتا إلى التغيرات في قوى التنافر بين الجسيمات.

يدل انخفاض كمون زيتا على انضغاط الطبقة المضاعفة وبالتالي زيادة فرص حدوث التخثير.

7. آليات التخثر والتندّف:

Les mécanismes de la coagulation et la) (Coagulation & flocculation mechanisms) (floculation

1.7. انضغاط الطبقة المضاعفة (Double layer compression) (La compression de la double couche):

تنضغط الطبقة المضاعفة حول الجسيمة المشحونة عند إضافة كمياتٍ كبيرةٍ من كهرليتٍ خامل مثل كلوريد الصوديوم دون أن يؤدي ذلك بالضرورة إلى انخفاض شحنتها، حيث تزداد القوة الأيونية في المحلول مما يؤدي إلى انخفاض عدد جزيئات الماء المحيطة بكل شاردة وبالتالي إلى ازدياد الشحنة الفعلية للشوارد. تدعى هذه الطريقة بالفصل بالتمليح (Salting out).

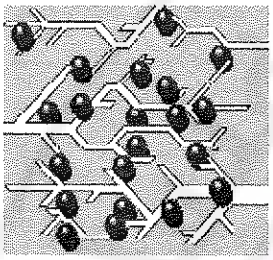
لا يعتبر انضغاط الطبقة المضاعفة طريقة تخثيرٍ عملية لمعالجة المياه، ويطبّق فقط في تخثير المياه العادمة المالحة.

2.7. تعديل الشحنة (Charge neutralization) (La neutralisation de la charge):

تعمل المخثرات اللاعضوية (مثل كبريتات الألمنيوم) والبوليميرات الكاتيونية غالباً بطريقة تعديل الشحنة وتشكيل ندفٍ مستقرة، ويتضمن ذلك امتزازاً للمخثر المشحون إيجاباً على سطح الجسيمة ليعدل

شحنتها السطحية السالبة ويُنتج شحنةً صافيةً قريبةً من الصفر. تكمن أهمية ضبط عملية تعديل الشحنة من خلال قياس كمون زيتا في أن الجرعة الزائدة من المخثر يمكن أن تعكس الشحنة على سطح الجسيمة لنحصل على نظامٍ تخثيري سيء.

3.7. التجسير (Bridging):

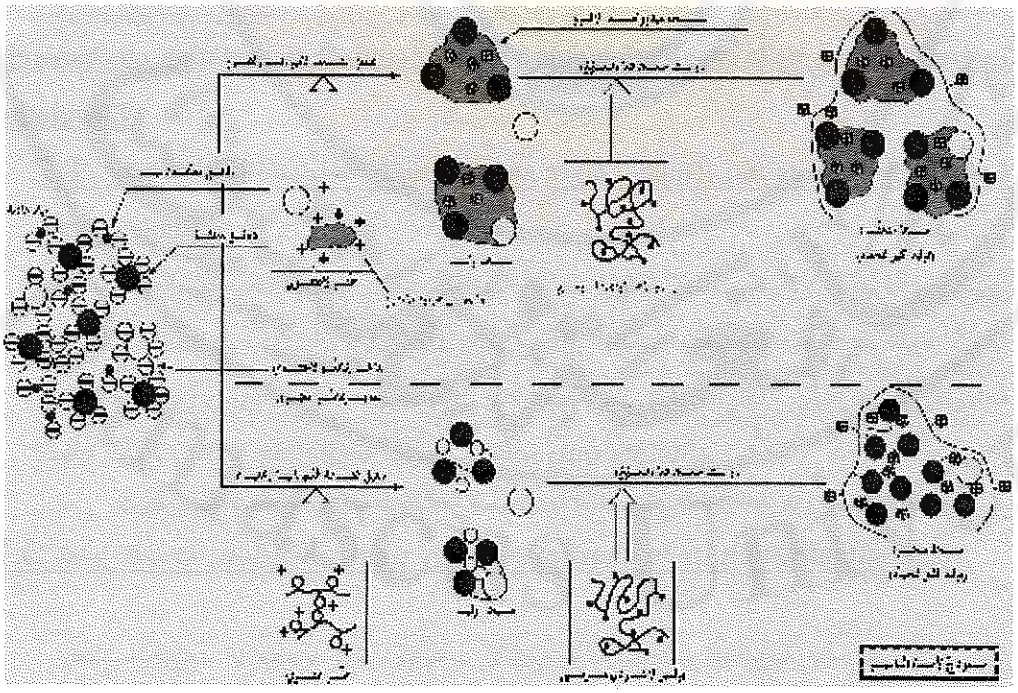


الشكل 3-5

يحدث عندما يشكل المخثر أليافاً تلتصق بعدة جسيماتٍ معاً وتربطهم ببعضهم البعض. تمتلك المخثرات اللاعضوية وبولي الكهرليتات الكاتيونية إمكانية التجسير هذه، وتزداد هذه الإمكانية وجودةً بازدياد الوزن الجزيئي واستخدام البوليميرات / الشكل 3-5/.

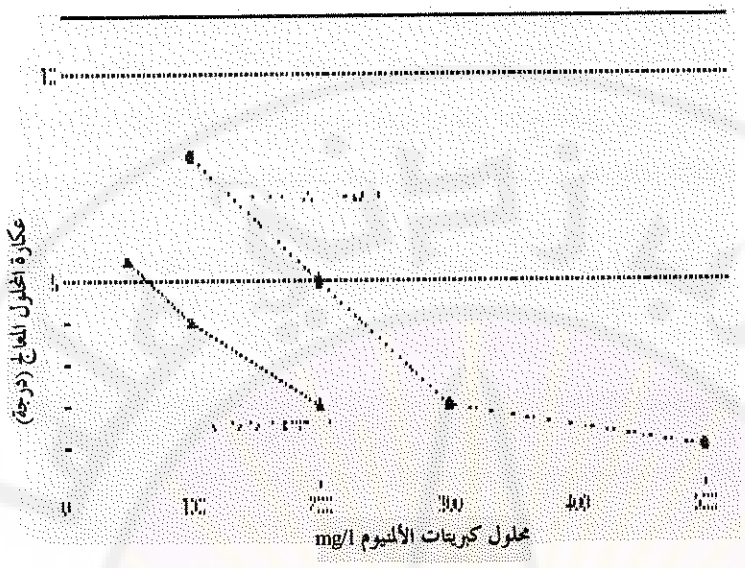
يمكن أن تستخدم المخثرات البوليميرية كمساعداتٍ للمخثرات اللاعضوية، حيث تقوم المخثرات اللاعضوية بتخفيض الشحنة والسماح بتشكل ندفٍ ميكروئية، ثم تعمل المخثرات البوليميرية على ربط هذه الندف الميكروئية.

يبين /الشكل 4-5/ نموذج إحدى آليات التخثير عند استخدام المخثرات اللاعضوية والمخثرات البوليميرية.



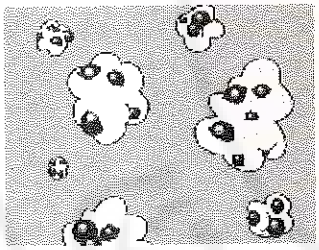
الشكل 4-5

كما يظهر /الشكل 5-5/ فعالية المعالجة (إزالة العكارة) باستخدام المخثر اللاعضوي وحده، ثم عند استخدامه مع أحد المخثرات العضوية كمساعدٍ على التخثير.



الشكل 5-5

4.7. مصيدة الدقائق أو الاحتجاز في الراسب (Colloidal Entrapment):



الشكل 6-5

تتضمن هذه الآلية إضافة جرعاتٍ كبيرةٍ نسبياً من المخثر (أملاح الألمنيوم أو الحديد) بكمياتٍ أكبر من الكمية اللازمة لتعديل شحنة الجسيمات، فترسب هذه المخثرات بشكل أكاسيد هيدروكسيلية معدنية، تكون هذه الرواسب ذات بنيةٍ هلاميةٍ قليلة البلورة تتمتع بسطحٍ نوعيٍ كبير، لذلك تعتبر مواد مازةٍ جيدة تكتسح أغلب الجسيمات من المحلول باحتجازها في الراسب المائي المترقد /الشكل 6-5/. تدعى هذه العملية عادةً باكتساح الندف (Sweep Floc)، وتتأثر بشكلٍ كبير بتغير pH الوسط.

8. العوامل المؤثرة في عمليتي التخثر والتندّف:

1.8. نوع المخثر (Coagulant Type): *{انظر الملحق (1)، (2) لمزيدٍ من المعلومات حول أنواع المخثرات}*

يؤدي التكوين الفيزيائي والكيميائي للماء دوراً كبيراً في اختيار نوع المخثر الكيميائي الواجب استخدامه (كلوريد الحديد، كبريتات الحديد، كبريتات الألمنيوم، الكلس)، وتعد كبريتات الألمنيوم المادة المخثرة الأكثر استخداماً في عمليات المعالجة، ويمكن أن تستخدم أيضاً أنواع مختلفة من البوليميرات الكهرليتية.

2.8. جرعة المخثر (Coagulant Dose) (La dose du coagulant):

تختلف كمية المخثر الواجب إضافته باختلاف التكوين الفيزيائي والكيميائي للماء، ويجب تحديد كميته المثلى بحيث نستطيع ترسيب أكبر عددٍ من الجسيمات بأقل كميةٍ من المخثر، إذ يؤدي استخدام كمياتٍ زائدةٍ منه إلى ارتفاع كلفة المعالجة دون الحصول على نتائج أفضل في نزع المواد الصلبة المعلقة المسببة للعكارة، بينما يمكن أن تحدث عمليات انتزاز في حال كانت جرعة المادة المخثرة أقل مما يلزم.

يبين /الشكل 7-5/ اختلاف آلية التخثير باختلاف كمية المخثر المضافة.

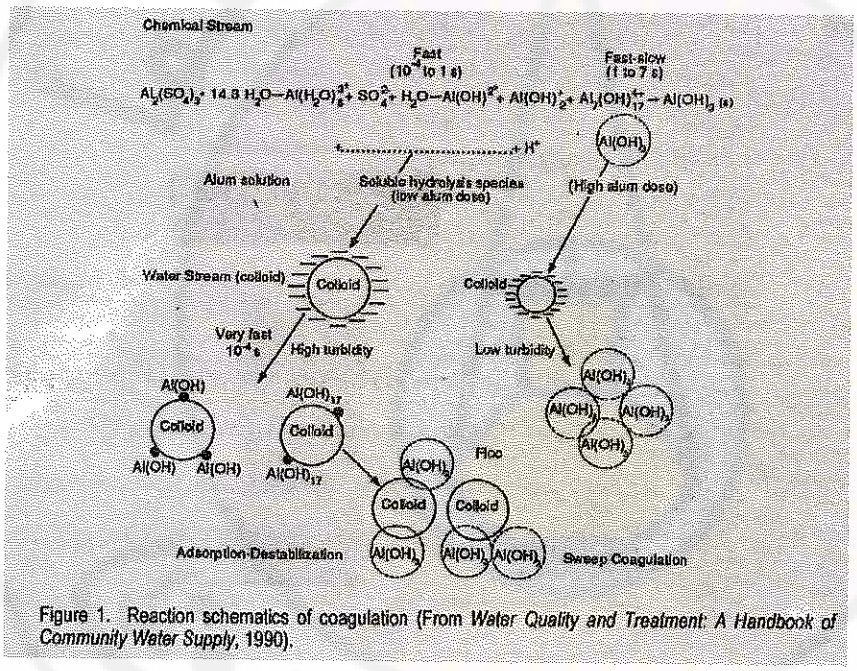
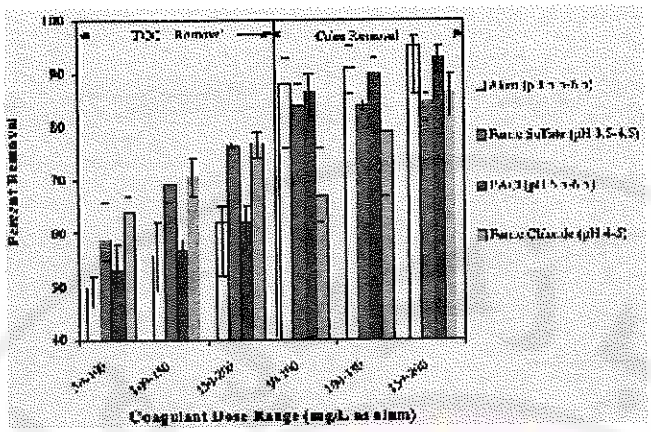


Figure 1. Reaction schematics of coagulation (From *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supply*, 1990).

الشكل 7-5

يظهر /الشكل 8-5/ اختلاف النسبة المئوية لإزالة الكربون العضوي الكلي واللون باختلاف نوع المخثر (كبريتات الألمنيوم، كبريتات الحديد، متعدد كلوريد الألمنيوم وكلوريد الحديد)، واختلاف جرعته ومجال pH الأمثل.



الشكل 8-5

3.8. سرعة المزج (Mixing Speed) (La vitesse du mélage):

تسمح سرعات المزج الكبيرة بازدياد تواتر تماس الجسيمات الصلبة المعلقة، وهذه العملية ضـــرورية في مرحلة التخثير، بينما تثبط السرعات الكبيرة ،خلال مرحلة التندّف، تشكل ندفٍ كـــبيرة الحجـــم، أو تخرّب الندف المتشكلة.

4.8. زمن المزج (Mixing Time) (Le temps du mélange):

تسمح إطالة فترة المزج الزمنية بزيادة تماس الجسيمات، وتؤدي بالتالي لتشكل ندفٍ ذات أبعادٍ أكبر.

5.8. زمن الترقيد (Settling Time):

يسمح ازدياد زمن الترقيد بإزالة الندف الصغيرة التي تحتاج إلى زمن ترسيبٍ طويل.

6.8. درجة الحرارة (Temperature):

تنقص سرعة ترسيب الندف بتناقص درجة الحرارة بسبب ارتفاع اللزوجة عند تدنيها.

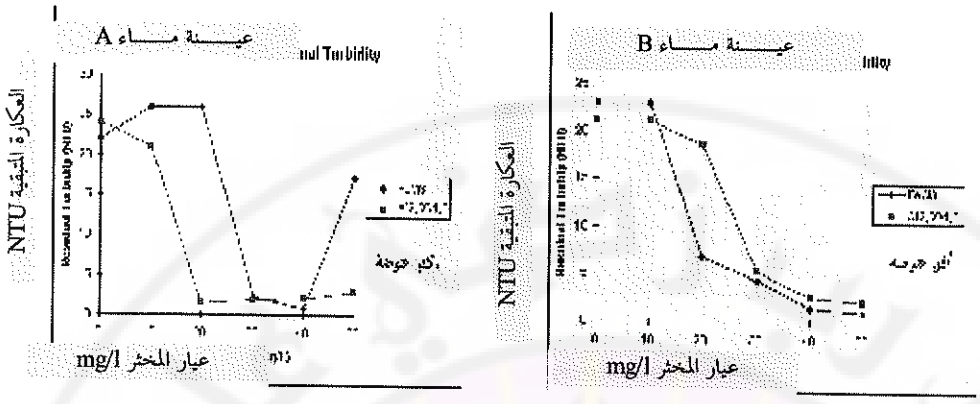
7.8. تأثير pH المحلول:

يحدد pH المحلول تركيز المعقدات المعدنية الهيدروكسيلية المتشكلة الذي يـــؤثر بشـــدةٍ في الخـــواص الامتزازية للمخثر في مرحلة التخثير.

لوحظ انخفاض pH المحلول بعد المعالجة بسبب تشكل هيدروكسيد الألمنيوم (عند استخدام كبريتـــات الألمنيوم كمخثر).

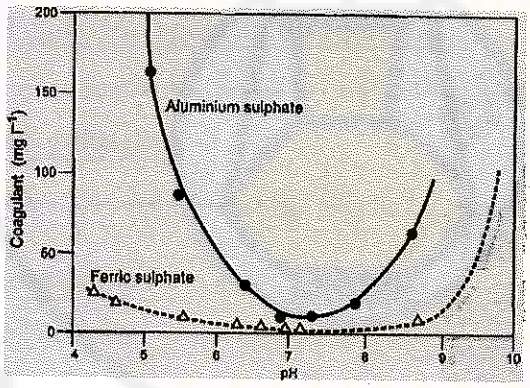
تتناقص فعّالية المعالجة عند ازدياد pH المحلول (جعله قلوياً)، حيث تلزم في هذه الحالة كميات أكـــبر من المخثر لنحصل على نتائج مقاربة لمحلولٍ ذي خواص قلوية أقل كما يبين المخططان في /الشكل 9-5/.

يعتمد الـــ pH الأمثل على كلٍ من نوع المادة المخثرة، والمواد الموجودة في المحلول وعلى قابلية تشكل الندف. ويعد تحديد قيمة الـــ pH الأمثل في محطات المعالجة أمراً شديد الأهمية للحد من الضياع الممكـــن للمخثر.



الشكل 9-5

يبين /الشكل 10-5/ تباين كميات كبريتات الألمنيوم وكبريتات الحديد اللازمة لإنقاص عكارة مياه تحتوي على (50mg/L) من الكاؤولين بنسبة 50% باختلاف الـ pH.



الشكل 10-5

9. آلية عمل المخثر في إزالة المواد العضوية:

تُشكّل كلٌ من شاردة الحديد الثلاثي وشاردة الألمنيوم هيدروكسيداتٍ راسبة بشكلٍ كبير عند إضافة أملاح هذه الشوارد المعدنية مع التحريك بسرعةٍ مناسبةٍ في محلول ذي pH مناسب { $Al(OH)_3$ most effective at PH= 6.5}، تتمتع هذه الرواسب ببنيةٍ هلاميةٍ قليلة البلورة ذات سطحٍ نوعي كبير، لذلك تعتبر مواد مازة جيدة للعديد من المركبات القطبية والشاردية الضعيفة وهذه خواص المواد العضوية ذات الانحلالية في الأوساط المائية. يُسبب ترسّب هيدروكسيدات الحديد والألمنيوم انخفاضاً في قلوية المياه يستوجب إضافة عاملٍ مساعد مثل ماءات الكالسيوم لتعويض القلوية الضائعة والمحافظة على الـ pH المناسب.

بالمقابل يمكن لشوارد الألمنيوم والحديد أن تُشكل معقداتٍ راسبةً مع المواد العضوية المنحلة، لذلك من الصعب التمييز بين تشكل مواد راسبة (معدن-مادة عضوية) وبين امتزاز المواد العضوية على سطح رواسب هيدروكسيدات هذه المعادن.

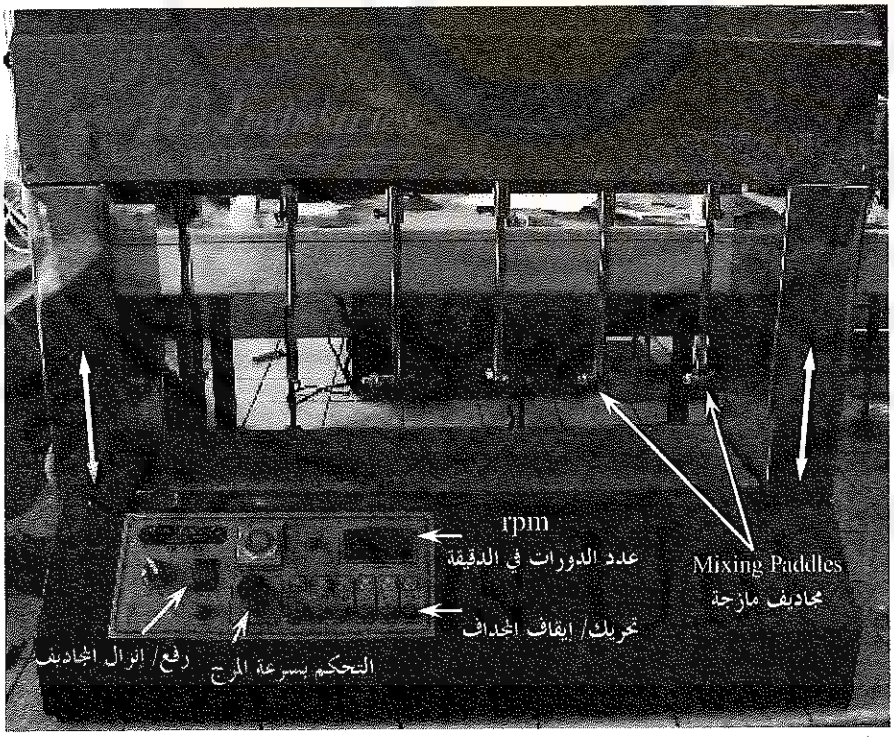
تحتوي المواد العضوية المنحلة في الأوساط المائية عادةً العديد من المجموعات القطبية مثل المجموعات الكربوكسيلية أو الهيدروكسيلية، تؤثر هذه المجموعات المتعددة في عملية التخثير من خلال وجود أجزاء مختلفة من الجزيء العضوي يمكن أن ترتبط بالسطح في موقعين مختلفين أو أكثر مما يزيد من قوة ارتباطها بالسطح ويمنع انتزازها عنه.

10. اختبار (Jar Test):

هو طريقةٌ مخبرية، تُستخدم لتحديد الشروط الأمثل لمعالجة المياه والمياه العادمة، يسمح بحدوث عمليات التخثر والتندّف التي تساعد على إزالة المواد الغروية المعلقة، واللون، والمواد العضوية المسببة لمشاكل العكارة، والرائحة، والطعم.

يتألف جهاز (Jar test) من ستة خلاطات تمزج بآنٍ معاً محتويات ستة بياشر سعة (1000 ml)، يتيح هذا الجهاز إمكانية التحكم بسرعة المزج (بواسطة محرك أساسي)، وزمنه. يُعَد المحلول في البيشر الأول شاهداً في التجربة، بينما تتباين شروط المعالجة بين البياشر الخمس الأخرى.

يبين /الشكل 11-5/ صورةً لجهاز Jar test المستخدم في هذه التجربة.



الشكل 11-5


وقل رب زدني علما
Damascus University

القســـــم العملي

1. تحديد الجرعة المثلى للمخثر والـ pH الأمثل لحدوث عمليات التخثر والتندّف:

1.1. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- (1000 ml) من محلولٍ صباغيٍ ذي تركيزٍ معلومٍ ومناسبٍ.
- محلول (0.5 N) من حمض الكبريت.
- محلول (0.5 N) و(0.05 N) من ماءات الصوديوم.
- محلول (20%) من كبريتات الألمنيوم لاستخدامه كمخثر.

2.1. خطوات العمل:

- يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمحلـــول الصـــباغي λ_{max}، وتُســـجّل قيمـــة امتصاصيته.
- تُجهّز سلسلةٌ عياريةٌ مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عنـــد λ_{max} ويُرسم خطها البياني.
- يوضع (150 ml) من هذا المحلول في كل بيشرٍ من البياشر الستة الخاصة بالجهاز.
- يُضبط pH ثلاثة محاليل عند قيمٍ مختلفةٍ فيما بينها، ثم تقاس امتصاصية كلٍ منها.
- يُضبط pH المحاليل الثلاث المتبقية عند قيمةٍ معينةٍ قريبةٍ من الـــــ pH المثـــالي للمخثـــر (المحددة من الخطوة السابقة)، وتقاس الامتصاصية.
- ابدأ بمزج محاليل البياشر الست مزجاً سريعاً بجهاز Jar test عند (218 rpm). ثم أضف بسرعة مقدار (0.3, 0.6, 1 ml) من المخثر على التوالي إلى المحاليل متســـاوية الـــــ pH، ومقدار (0.6 ml) من المخثر إلى البياشر الثلاث مختلفة الـــ pH. يجب ألا تتجاوز مدة هذه الخطوة (إضافة مع مزج) ثلاث دقائق.
- تُبطأ سرعة المزج حتى (60 rpm) وتستمر مدة (15min)، ثم تُخفّـــض إلى (28 rpm) لتستمر مدة (2min).
- يُطفأ الجهاز وتترك المحاليل لترقد مدة (20min)، ثم تُفحص امتصاصية كل محلول وتحدد نسبة التخثير المئوية.

$$\text{نسبة التخثير المئوية} = \frac{\text{التركيز الابتدائي} - \text{التركيز النهائي}}{\text{التركيز البدائي}} \times 100$$

2. تحديد الجرعة المثلى للمخثر ودراسة دور إضافة مساعدات التخثير على جودة العملية:

- يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمحلول الصباغي λ_{max}، وتُسجّل قيمة امتصاصيته.
- تُجهّز سلسلةٌ عياريةٌ مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{max} ويُرسم خطها البياني.
- يوضع حوالي (150 ml) من هذا المحلول في كل بيشرٍ من البياشر الستة الخاصة بالجهاز.
- يُضبط pH المحاليل الستة عند قيمةٍ قريبةٍ من الـ pH المثالي للمخثر، وتقاس الامتصاصية.
- ابدأ بمزج محاليل البياشر الست مزجاً سريعاً بجهاز Jar test عند (218 rpm). ثم أضف بسرعة مقدار (0.3, 0.6, 1 ml) من المخثر ثلاثةٍ من المحاليل، ومقدار (0.6 ml) من المخثر إلى البياشر الثلاث المتبقية.
- تُبطأ سرعة المزج حتى (60 rpm)، ثم يضاف (0.1, 0.3, 0.5 ml) من مساعد المخثّر إلى المحاليل ذات الجرعة المتساوية من المخثر، ومقدار (0.3 ml) منه إلى المحاليل المختلفة بجرعة المخثر. يستمر المزج لمدة (15 min).
- تُخفّض سرعة المزج إلى (28 rpm) وتستمر مدة (2 min).
- يُطفأ الجهاز وتترك المحاليل لترقد مدة (20 min)، ثم تُفحص امتصاصية كل محلول وتحدد نسبة التخثير المئوية.

3. <u>تنظيم النتائج:</u> يُرسم المنحني البياني المطلوب وتُنظّم النتائج في جدولٍ كالتالي:

معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية بتقانة التخثير الكيميائي والتندف

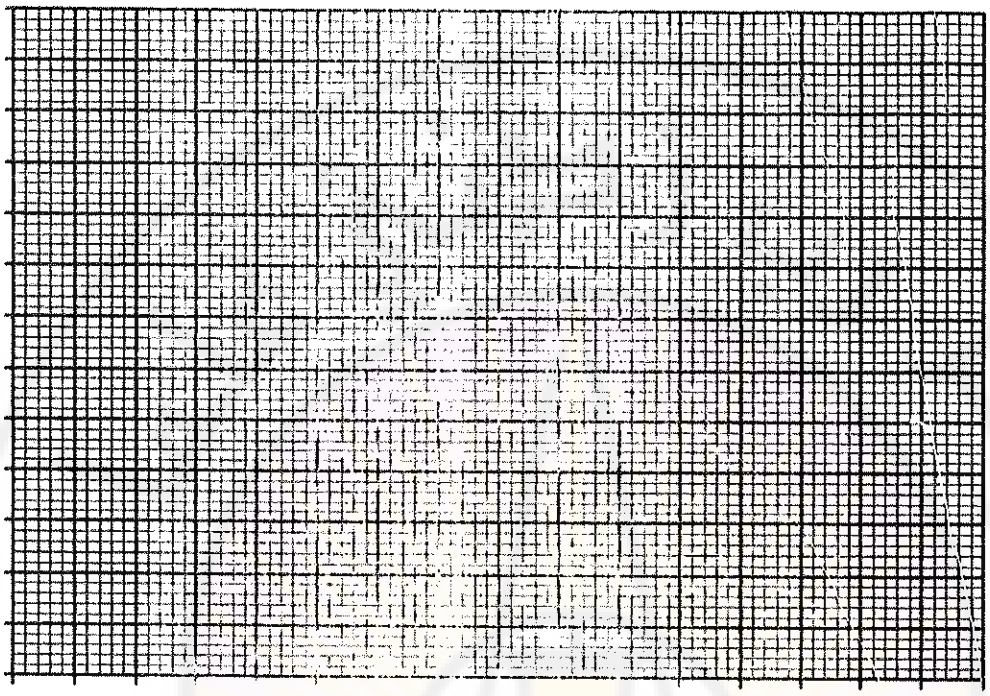
أسماء المحللين:		التاريخ:
تركيز المحلول الصباغي: mmol/l	λ_{max} = nm	Abs =

السلسلة العيارية	التـــــركيز (mmol/l)	الامتصاصيـــــة
1		
2		
3		
4		
5		

	عينـــــة المحلول			الامتصاصية قبل التخثير	pH بعد التخثير	الامتصاصية بعد التخثير	التـــــركيز (mmol/l)	نسبة التخثير %
	pH	مخثر	مساعد					
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Damascus University

تمثيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



ملحـــق 1

/الجدول 2-5/ يبين أهم المخثرات المستخدمة ودورها في عمليـــة التخثر والتندّف

Type of Coagulants and their coagulation & flocculation actions
Les types de Coagulants et leurs actions sur la coagulation et la floculation

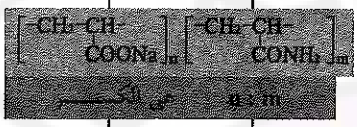
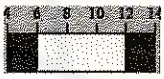
المخثـــر	الاســـم الشـــائع	الفعـــل
كبريتات الألمنيوم متعدد كلوريد الألمنيوم كلوريد الحديد (II) كبريتات الحديد (II)	مخثر لاعضوي مخثر	تعدل الكاتيونات متعددة التكـــافؤ مثـــل Al^{3+}, Fe^{3+}, (Fe^{2+}) الشحنة الكهربائية للدقائق المعلّقة. في نفس الوقت، تمتز الهيدروكسيدات المتشكلة {مثل $Al(OH)_3$} الدقائق، ويكون لها بالتالي تأثير تندفيٌ قليل.
الكلس المطفأ	-	يستخدم غالباً كمعدِّل، تملك Ca^{2+} تأثيراً معدلاً للشـــحنة الكهربائية (كالمخثر اللاعضوي).
مياه البحر	-	تتصرّف Mg^{2+} وCa^{2+} في مياه البحر مثـــل المخثـــرات اللاعضوية.
البوليميرات الأنيونية/اللاشاردية	مخثر بوليمير مسبّخ	روابط مستعرضة ودقائق متسبخة، تتخثر بسرعةٍ بعد تماسها بمخثرٍ لاعضوي.
البوليميرات الكاتيونية	مجفف بوليمير كاتيوني مخثر	تأثيرٌ تسبيخي بالتعديل الكهربائي لشحنة الدقائق وبتشكيل الروابط المستعرضة. تستعمل عادةً لتجفيف الحمأة المعالجة حيوياً.
بوليميرات كاتيونية منخفضة الوزن الجزيئي	متعدد الكاتيونات بـــوليميرات كاتيونية منخفضـــة الـــوزن الجزيئي مخثرات عضوية	تأثيرٌ تسبيخي غير كبير بالتعديل الكهربائي لشحنة الـــدقائق وبتشكيل الروابط المستعرضة. تستخدم كبديلٍ للمخثر اللاعضوي.

الجدول 2-5

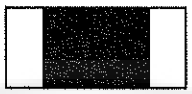
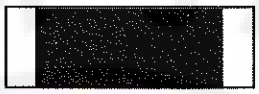
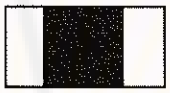
ملحـــــق 2

/الجدول 3-5/ يبين أنواع وصفات وتطبيقات المخثرات البوليميرية والمخثرات اللاعضوية

Types, characters & applications of polymeric and inorganic coagulants

المميزات	بوليميرات أنيونية قوية	بوليميرات أنيونية	بوليميرات أنيونية ضعيفة	بوليميرات لاشاردية	بوليميرات أنيونية مشحونة بالسلفونيك
الصيغة		n : m ≥ 15 : ≤ 85	 n : m (15-5) : (85-95)	n : m (5-0):(95-100)	
لزوجة المحلول والتركيز المنحل	لزوجة عالية 0.05-0.10%	لزوجة عالية 0.05-0.10%	لزوجة متوسطة 0.05-0.15%	لزوجة منخفضة 0.05-0.3%	لزوجة متوسطة 0.05-0.15%
مجال الـ pH المطبق					
ثبات الندف	عاليـــة	عاليـــة	عاليـــة	عالية (في pH منخفض)	عاليـــة
سرعة تشكل الندف	ـــــ	سـريعة	سـريعة	ـــــ	ـــــ
صفاء المياه المعالجة	ـــــ	جيدة	جيدة	ـــــ	جيدة
الاستخدام	مساعد مخثر، مرشح. زيادة ثبات الندف	مساعد مخثر، مرشح ثبات الندف	مساعد مخثر، مرشح. زيادة ثبات الندف	مساعد مخثر، مساعد مرشح	ـــــ
المياه العادمة المستخدمة	عمليات التصنيع (الصودا، الورق، الألمنيوم...)	الحاوية على العوالق والعكارة. الحاوية على أكاسيد أو هيدروكسيدات المعادن.	المياه العادمة ذات pH المتوسط بشكلٍ عام.	المياه العادمة الملونة (نسيج، أصبغة...). المياه العادمة منخفضة pH (استحلاب، زيت)	المياه العادمة الملونة. المياه العادمة منخفضة إلى متوسطة الـ pH. فعال في المياه متقلبة الـ pH

المخثر	pH الفعال	الصفات المميزة		الاستخدام
		ميزات	مساوئ	
كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$		رخيص الثمن. نسبة إزالة مواد عالية. تآكلية منخفضة.	تسبخات خفيفة الوزن. قليل الفعالية في (pH≥8)	معالجات المياه بشكلٍ عام

متعدد كلوريد الألمنيوم $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$		تخثير أكبر من كبريتات الألمنيوم لا يتطلب كثيراً من المعدِّل. فعال في درجات حرارة عالية.	أغلى من كبريتات الألمنيوم. تسبخات خفيفة الوزن. قليل الفعالية في (PH≥8)	لزيادة حجم السبخات حين يكون البوليمير غير عملي.
كلوريد الحديد(III) $FeCl_3$		تسبخات ثقيلة. فعال حتى في المجال القلوي.	يتطلب كمية معدِّل كبيرة. تآكلية شديدة. غالي الثمن قليلاً.	معالجة المياه ذات القلوية العالية.
كبريتات الحديد(III) $Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$		رخيص الثمن. تسبخات ثقيلة.	فعال في مجال قلوي ضيق. نسبة إزالة مواد قليلة.	معالجة بعض أنواع المياه العادمة (الصباغية...).

الجدول 3-5


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التجربة السادسة

تقانات معالجة المياه (5)

معالجة تلوث مياه الدباغات العادمة بمركبات الكروم بتقانة التخثير والتعويم الكهربائي

Treatment of Tanneries Wastewater UsingElectrocoagulation & Electroflotation

Traitement de l'eau usée de Tanneries en utilisant la Coagulation et la flottation Electrique

---

القســـــم النظري

1. مقدمـــــة (Introduction):

تعد طريقة التخثير الكهربائي إحدى الطرائق الكهركيميائية المهمة لمعالجة المياه العادمة الصناعية الملوثة بالمواد الزيتية المستحلبة، الجسيمات الغروية، الجسيمات المعلقة، الشوارد اللاعضوية (كالفوسفات، السيانيد والكرومات) ، المعادن الثقيلة والمواد المسببة لعكارة المياه، كما يمكن أن يُستفاد منـــها في الـــتخلص مـــن الملوثات العضوية.

تعتبر تقانة التخثير الكهربائي خياراً اقتصادياً وبيئياً بارزاً لموافقة المياه المعالجة بهذه الطريقة المعايير القياســـية العالمية.

2. وصف عملية التخثير الكهربائي:

هي تقنيةٌ كهركيميائيةٌ معقدة تتضمن العديد من الظواهر الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن استخدام مربطين قابلين للاستنفاذ لتزويد المياه العادمة بالشوارد.

تنتج المواد المتخثرة عن تقنية التخثير الكهربائي بعمليةٍ تتضمن ثلاث مراحل متتابعة:

- تشكيل المخثر بواسطة الأكسدة الكهربائية للمصعد الذواب.
- كسر قوى الاستحلاب وإزالة استقرار الملوثات خصوصاً المعلقة منها وذلك بتعديل شـــحنتها السالبة بواسطة الشوارد الناتجة عن الانحلال الكهركيميائي للمصعد الذواب، التي تخفض مـــن التنافر الكهربائي بين الجزيئي الساكن حتى يسمح بنشوء قوى تجـــاذب (Van der Waals) بين الدقائق.

- تكتل الأطوار غير المستقرة لتشكيل التسبخات.

يُؤدي الكمون المطبق بين المسريين إلى حدوث تفاعلين رئيسيين منفصلين على معدن المصعد:

- انحلال الألمنيوم أو الحديد لتوليد الشوارد المعدنية الموافقة والتي تتحلمه بسرعةٍ بتفاعلاتٍ تلقائية لإنتاج الهيدروكسيدات و/أو بولي الهيدروكسيدات الموافقة التي تعتبر عوامل مخثرة ممتازة.
- ينتج تحلل المياه كهربائياً بتفاعلٍ موازٍ فقاعاتٍ صغيرة من غاز الأكسجين عند المصعد وأخرى من غاز الهيدروجين عند المهبط، تلتصق هذه الفقاعات بالندف لتطفو بها إلى السطح.

3. التفـــاعلات الجاريـــة عنـــد المـــرابط (Electrodes reactions) (Les réactions des électrodes):

1.3. المصعد الذواب من الألمنيوم:

التفاعلات الجارية عند المصعد

$$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e$$

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H^{+}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 4e$$

تعاني شـــوارد الألمنيوم الناتجة فوراً تفاعلاتٍ تلقائية لتشكيل هيدروكسيد و/أو بولي هيدروكسيدات الألمنيوم، فيمكـــن أن يتشكل عند حلمهة شوارد الألمنيوم الشوارد $\{Al(H_2O)_6^{3+}, Al(H_2O)_5OH^{2+}, Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}\}$، التي تشكل معقدات أحادية الحد و بوليميرية $\{Al(OH)^{2+}, Al(OH)_2^{+}, Al_2(OH)_2^{4+}, Al(OH)_4^{-}, Al_{16}(OH)_{15}^{3+}, Al_{17}(OH)_{17}^{4+}, Al_{18}(OH)_{20}^{4+}, Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}, Al_{13}(OH)_{34}^{5+}\}$ التي تتحول في النهاية إلى $Al(OH)_{3\,(s)}$.

التفاعلات الجارية عند المهبط

$$Al_{(aq)}^{3+} + 3e \rightarrow Al_{(s)}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

2.3. المصعد الذواب من الحديد:

1.2.3. الآلية الأولى:

التفاعلات الجارية عند المصعد

$$4Fe_{(s)} \rightarrow 4Fe^{2+}_{(aq)} + 8e$$

$$4Fe^{2+}_{(aq)} + 10H_2O_{(l)} + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_{3\,(s)} + 8H^{+}_{(aq)}$$

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H^{+}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 4e$$

يمكن أن تشكل شوارد الحديد أصناف أحادية الحد $Fe(OH)_3$ ومعقداتٍ هيدروكسيدية بوليميرية $\{Fe(H_2O)_6^{3+}, Fe(H_2O)_5OH^{2+}, Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}, Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}, Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}\}$ حسب pH الوسط.

التفاعلات الجارية عند المهبط

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e \rightarrow Fe_{(s)}$$
$$8H^{+}_{(aq)} + 8e \rightarrow 4H_{2\,(g)}$$
$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^{-}$$

2.2.3. الآلية الثانية:

التفاعلات الجارية عند المصعد

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e$$
$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2(OH)^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2\,(s)}$$
$$2H_2O_{(l)} \rightarrow 4H^{+}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 4e$$

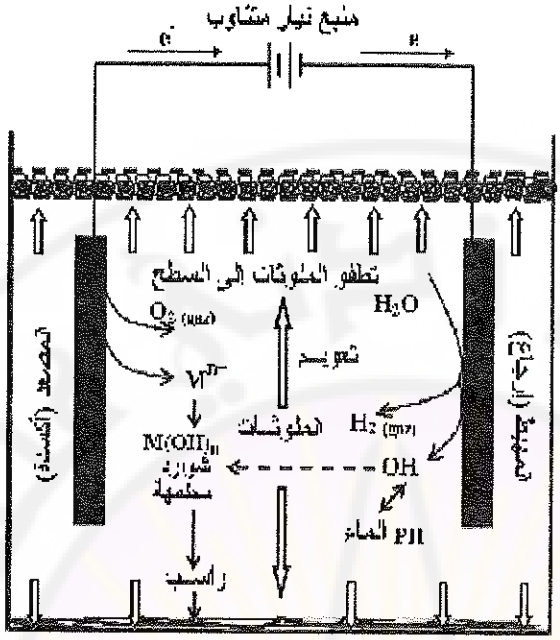
التفاعلات الجارية عند المهبط

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e \rightarrow Fe_{(s)}$$
$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^{-}$$

4. الظواهر الجارية خلال عملية التخثير الكهربائي:

- تساهم الشوارد المعدنية المنحلة في الماء (Al^{3+}/ Fe^{3+})، الناتجة عن الأكسدة الكهربائية للمصعد في تعديل الشحنات السطحية السالبة للدقائق الملوثة.
- تعد هيدروكسيدات وبولي هيدروكسيدات المعدنية سطوح امتزازٍ فعالة، تمتز على سطحها الملوثات الموجودة في المحلول.
- تلتصق فقاعات الأكسجين والهيدروجين المتولدة عند المصعد والمهبط بالملوثات المتسبخة، الدقائق المعلقة، الجسيمات الغروية والهيدروكربونات، وتحملها إلى سطح المحلول بعمليةٍ تدعى التعويم الكهربائي (Electroflotation).
- يقوم الأكسجين المتولد عند المصعد بدور مؤكسدٍ يشجع انقسام الجزيئات العضوية ليسمح بإجراء معالجةٍ حيويةٍ لاحقة.

يبين /الشكل 1-6/ الظواهر الجارية في أثناء عملية التخثير الكهربائي.



الشكل 1-6

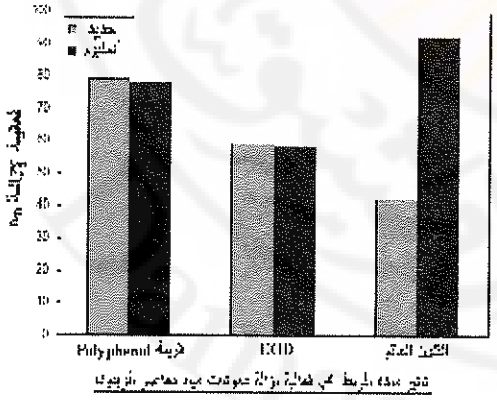
5. العوامل المؤثرة في عملية التخثير الكهربائي:

1.5. تأثير مادة المـرابط (Effect of Electrode Material) (L'effet de la matière de l'électrode):

يمكن أن يصنع المصعد الذواب والمهبط من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين، ويعتبر الألمنيوم والحديد من أكثر المواد المستخدمة لتصنيع المصعد الذواب.

لا يكون استخدام مربطين فقـط، في أحيـانٍ كثيرة، مجدياً في معالجة المياه العادمة نظراً لمعدل انحلال المعدن الكبير، فيمكن استخدام عدة مرابط أحادية أو ثنائية القطب موصولة على التسلسل أو على التفرع.

يبين /الشكل 2-6/ تأثير مادة المربط في فعاليـة معالجة مياه معاصر الزيتون العادمة.



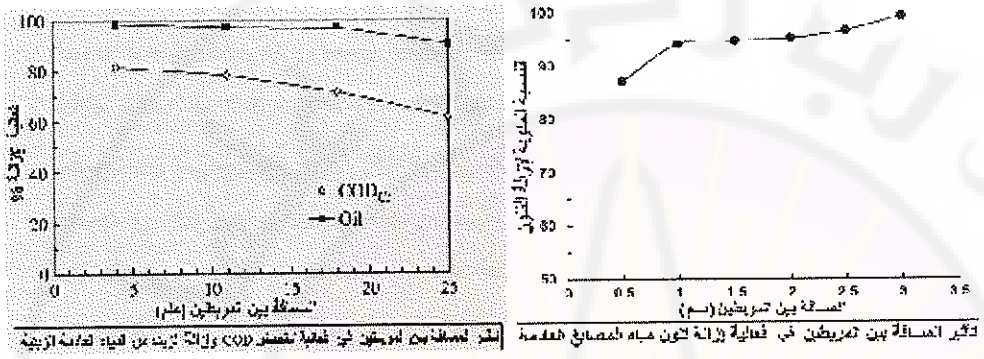
الشكل 2-6

2.5. تأثير المسافة بين المرابط (Effect of the distance between the electrodes):

تنقص فعالية المعالجة بالتخثير الكهربائي بازدياد المسافة الفاصلة بين المصعد والمهبط، بينما يـنخفض معدل استهلاك الطاقة الكهربائية بازدياد هذه المسافة.

لكن على العكس يمكن ملاحظة زيادة فعالية العملية بازدياد المسافة بين المرابط في بعض الحالات مثل إزالة تلون مياه المصابغ العادمة الذي يمكن أن يكون بسبب قلّة تحرك الشوارد المتولـــدة لتملـــك بالتالي فرصةً أكبر للتكتل وتشكيل السبخات التي لها القدرة على امتزاز جزيئات الصباغ.

يبين /الشكل 3-6/ تأثير المسافة بين المرابط في فعالية المعالجة.

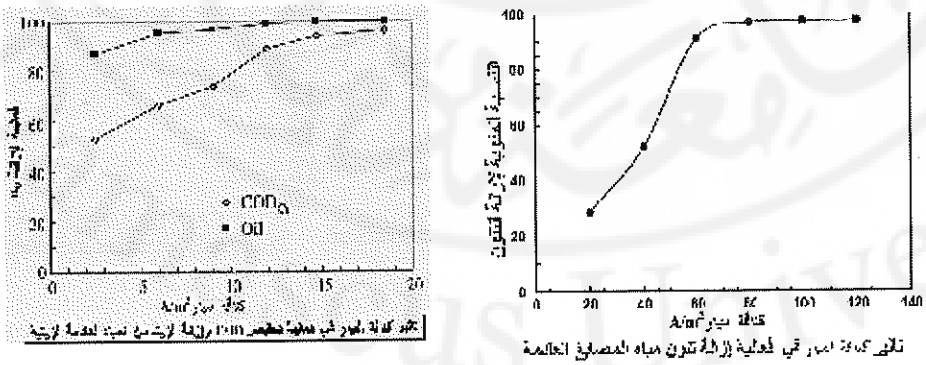


الشكل 3-6

3.5. تأثير كثافة التيار الكهربـــائي (Effect of the current density) (L'effet de la densité du courant):

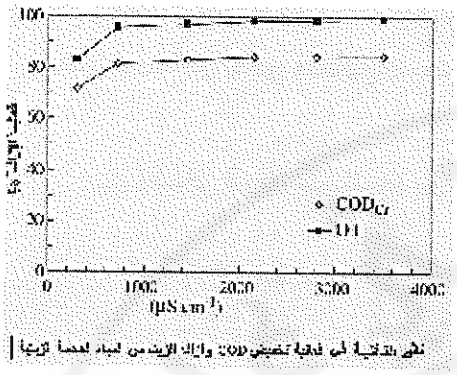
من المعلوم أن التيار الكهربائي لا يحدد فقط معدل كمية المخثر المتولد، بل معدل إنتـــاج الفقاعـــات وحجمها، ومقدار نمو التسبخات أيضاً، فهو يؤثر بشدةٍ في فعالية عملية التخثير الكهربائي. يمكن أن يكون ارتفاع فعالية المعالجة بزيادة كثافة التيار الكهربائي عائداً إلى ازدياد كمية الألمنيوم أو الحديـــد المتأكســـدة كهربائياً عند تطبيق تيارٍ مرتفع، مؤديةً لنسبة ترسيبٍ أكبر تزيل معها مقداراً أكثر من الملوثات.

يبين /الشكل 4-6/ تأثير كثافة التيار الكهربائي في فعالية معالجة المياه العادمة بتقانـــة التخـــثير الكهربائي.



الشكل 4-6

4.5. تأثير ناقلية المياه (Effect of Water conductivity) L'effet de la conductivité (de l'eau):



الشكل 5-6

وُجد أن لتغير الناقلية بتغير كمية كلوريد الصوديوم المضافة، تأثيرٌ قليلٌ على فعالية المعالجة مهما كان تركيز الملح الموجود أصلاً في المياه العادمة. يتناسب كمون التحليل الكهربائي ومعدل الطاقة المستهلكة خلاله عكساً مع الناقلية، فإذا ازدادت الناقلية سيتناقص الكمون بين المربطين بسرعة مع الحفاظ على نفس حمولة الشحنة في المحلول مما يؤدي إلى خفض متطلبات الطاقة.

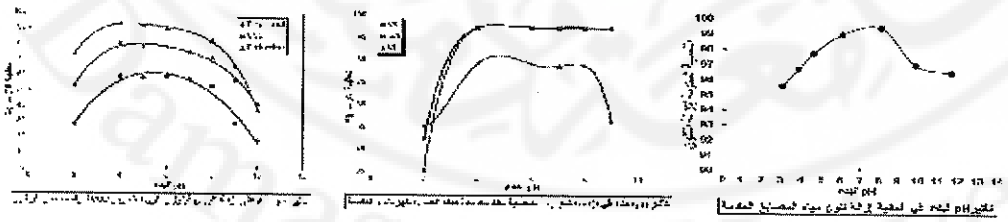
إذاً، حتى لو لم تساعد إضافة الملح إلى المياه العادمة على زيادة فعالية إزالة الملوثات، فهي ستؤدي لتخفيض متطلبات الطاقة بشكلٍ كبير، إضافةً إلى الدور الذي يؤديه الملح في انضغاط الطبقة المضاعفة للشوارد في المحلول.

يبين /الشكل 5-6/ العلاقة بين الناقلية وفعالية معالجة المياه العادمة بتقانة التخثير الكهربائي.

5.5. تأثير الـ pH الابتدائي للمحلول (Effect of initial pH) L'effet du pH initial):

يؤثر pH البدء تأثيراً كبيراً في فعالية التخثير الكهربائي. تكون فعالية المعالجة قليلة جداً في (pH<2) و(pH>10) بسبب الخواص المذبذبة لهيدروكسيد الألمنيوم، فهو لايرسب في الوسط الحمضي القوي وتبقى شوارد الألمنيوم في المحلول، بينما ينحل في الوسط القلوي القوي ليتشكل AlO_2^-.

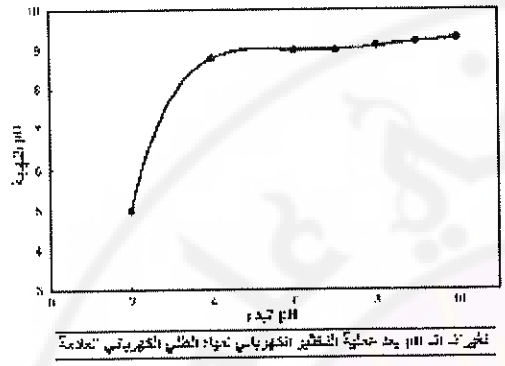
لوحظ ظهور الفعالية الكبرى لمعالجة أغلب الملوثات عندما يتراوح الـ pH الابتدائي للمحلول بين (4-6)، بينما لمعالجة مياه الأصبغة بين (6-8)، كما يبين /الشكل 6-6/.



الشكل 6-6

يُلاحظ ازدياد pH المحلول أثناء عملية المعالجة بالتحليل الكهربائي إذا كان pH البدء أصغر من (7)، يمكن أن يكون السبب عائداً إلى تحرر CO_2 من المياه العادمة، حيث يكون CO_2 في الأوساط الحمضية

في حالةٍ فوق مشبعة، يساعد في تحريره انطلاق فقاعات الهيدروجين المتولدة عن المهبط مؤدياً لارتفاع الـ (pH)، ويمكن أن يعود السبب أيضاً لتشكّل شوارد الهيدروكسيل عند المهبط.



الشكل 7-6

بالإضافة إلى ذلك، إذا كان pH البدء حمضياً، سيتجه التفاعلان التاليان بالاتجاه المعاكس مؤديان لارتفاع الـ pH:

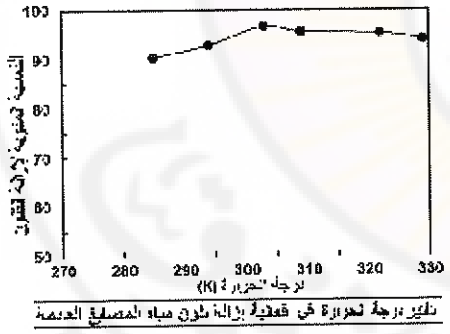
$$HClO \rightleftharpoons ClO^- + H^+$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$$

أما إذا كان الوسط قلوياً في البدء (pH>8) فلا يتغير pH النهاية كثيراً ربما لأن التخثير الكهربائي يعمل كوقاء pH.

يبين /الشكل 7-6/ العلاقة بين pH المحلول البدائي وبين pH المحلول النهائي.

6.5. تأثير درجة الحرارة (Effect of Temperature) (L'effet de la température):



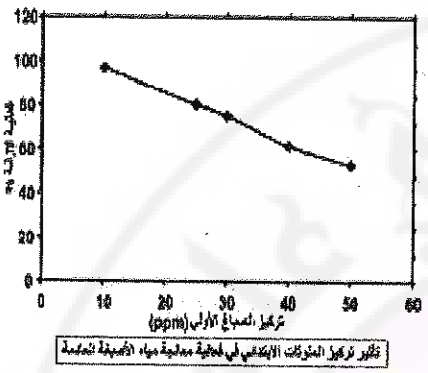
الشكل 8-6

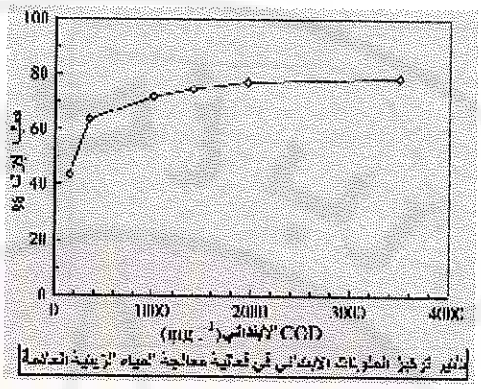
تزداد سرعة التفاعلات الكهركيميائية، مثل أي تفاعلٍ كيميائي آخر، بازدياد درجة حرارة المحلول، وينتج عن ذلك زيادة فعالية المعالجة أيضاً ولكن حتى درجة حرارةٍ معينة تبدأ بعدها الفعالية بالتناقص تدريجياً كما يبين /الشكل 8-6/، قد يكون هذا عائداً للازدياد الكبير بحركة الشوارد الناتجة في المحلول بشكلٍ يقلل فرص تكتلها وتشكيلها للتسبخات.

7.5. تأثير تركيز الملوثات الابتدائي (Effect of the contaminations initial concentration):

يختلف هذا التأثير باختلاف نوعية الملوث، فيلاحظ انخفاض فعالية معالجة مياه المصابغ العادمة بازدياد التركيز الأولي للصباغ، وقد يعود هذا لتشكل كميةٍ من المعقدات الهيدروكسيدية المعدنية غير كافية لتخثير الكمية الزائدة من جزيئات الصباغ، أو بسبب استنفاذ سعة امتزاز التسبخات المتشكلة، وتسلك المعادن

الثقيلة نفس السلوك السابق. بينما يلاحظ ارتفاع فعالية إزالة المواد المستحلبة والمواد المعلقة بازدياد كميتها في المحلول كما يبين /الشكل 9-6/.





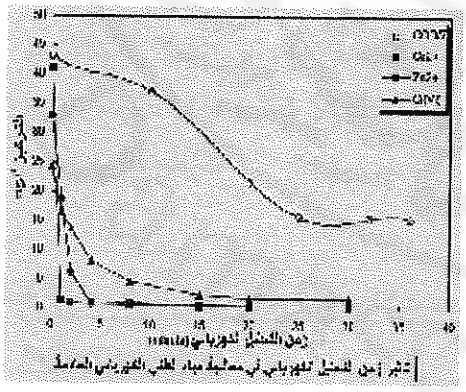
الشكل 9-6

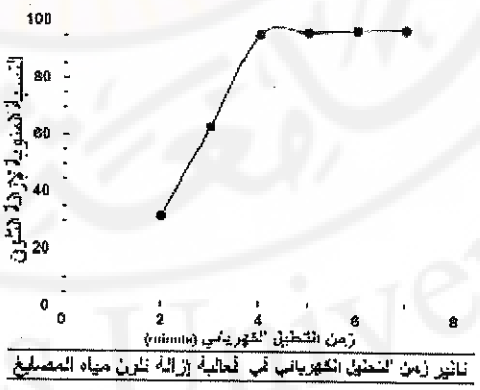
8.5. تأثير زمن التخثير الكهربائي (Effect of the electrocoagulation time):

يمكن أن يقسم زمن التخثير الكهربائي إلى زمنين رئيسيين، زمن التحليل الكهربائي وزمن التسبخ. يؤثر زمن التندف بفعالية المعالجة أكثر من زمن التحليل الكهربائي.

1.8.5. زمن التحليل الكهربائي (Electrolysis time) (Le temps de l'électrolyse):

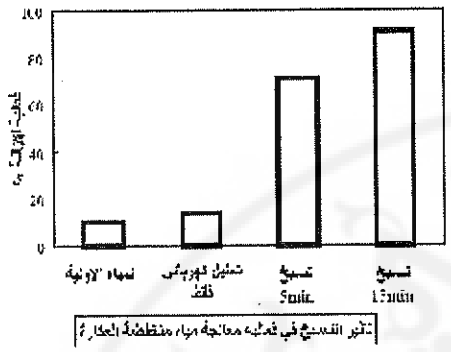
تزداد الفعالية خلال التحليل الكهربائي، كما يبين /الشكل 10-6/، لأنها تتعلق مباشرةً بتركيز الشوارد الموجبة المتحررة عن أكسدة المصعد التي تعدل شحنة الدقائق وتساعد على التخثر، فيزداد تركيز هذه الشوارد في المحلول بزيادة فترة التحليل الكهربائي.





الشكل 10-6

2.8.5. زمن التندف (Flocculation time) (Le temps de la floculation):



الشكل 11-6

يؤثر زمن التسبخ بشدة في فعالية المعالجة بالتخثير الكهربائي بعد انتهاء عملية التحليل الكهربائي كما يبين /الشكل 11-6/، فيؤدي المزج البطيء لمكونات المحلول لإعطاء فرصةٍ أكبر لاقتراب المختر من الدقائق في المحلول وبالتالي تزيد فرصة تشكل التسبخات بازدياد زمن التسبخ.

6. خيار عملية التخثير المتبعة(كيميائية / كهربائية):

تشابه آلية التخثير الكهربائي مثيلتها في التخثير الكيميائي من حيث أن الكاتيونات هي المسؤولة عن تعديل الشحنات السطحية، ولكن تختلف صفات الندف المتشكلة، فتتميز الندف الكيميائية بحجمها الكبير ومحتواها الغني بالماء المرتبط مما يؤدي إلى صعوبة تخليصها منه بعكس ندف التخثير الكهربائي التي تكون أكثر جساءةً وجاهزيةً للترشيح وسهلة التخليص من الماء المرتبط لقلة محتواها منه. يتميز التخثير الكهربائي بتجنب إضافة المواد الكيميائية مما ينفي احتمال تلويثٍ ثانويٍ ناتجٍ عن المواد الكيميائية المضافة في التخثير الكيميائي. توفر الفقاعات الغازية المتولدة في أثناء التخثير الكهربائي تعويم الملوثات والندف إلى سطح المحلول فيمكن جمعها وإزالتها بطريقةٍ أسهل. ويتميز التخثير الكهربائي بإزالة الدقائق شديدة الصغر وبإنتاجه بعد المعالجة تياراً ذا محتوى أقل من المواد الصلبة المنحلة (TDS) بالمقارنة مع التخثير الكيميائي بالإضافة إلى بساطة التجهيزات المستخدمة وسهولة تشغيلها والكلفة المعقولة الناتجة عن الطاقة الكهربائية اللازمة (تدرس الآن إمكانية استخدام ألواحٍ للاستفادة من الطاقة الشمسية واستبدال المرابط).

7. تطبيقات عملية التخثير الكهربائي:

- إزالة المعادن الثقيلة، النظائر المشعة، الدقائق المعلقة والجسيمات الغروية من المياه العادمة.
- إزالة السيليكا في الماء، القساوة، المواد الصلبة المعلقة الكلية TSS (Total suspended solids) (Les solides suspendus totales)، TDS، BOD.
- كسر قوى استحلاب المواد الزيتية، الدسمة، الدهنية والمواد العضوية وإزالتها من المياه العادمة.
- القضاء على العفن، البكتيريا والفيروسات الموجودة في مياه الصرف الصحي.
- معالجة المياه الجوفية، المياه العادمة الناتجة عن التعدين ،الطلي الكهربائي، الدباغة والصباغة.

- تخليص المياه العادمة الغذائية من البروتينات، الدسم والألياف.
- يستخدم في عدة صناعات منها إنتاج وتكرير النفط، التعدين، الأغذية، الأدوية، الورق، مواد الجميل، البطاريات والصناعات الكيميائية الأخرى.

8. مراحل دباغة الجلود (Hides Tanning) (le tannage de cuirs):

تعد عملية دباغة الجلود الحيوانية من أقدم النشاطات التي اكتسبت أهميةً كبيرةً منذ القدم، تخضع فيها الجلود الحيوانية الأولية لعملياتٍ متعددة تتضمن استخدام مجالٍ واسعٍ من المواد الكيميائية للحصول على المنتج النهائي.

تهدف عملية دباغة الجلود إلى تحويلها لجلودٍ مدبوغةٍ قابلةٍ للاستخدامات الأخرى، حيث تفيد عملية الدباغة بارتباط سلاسل كولاجين الجلد بروابط مستعرضة (Cross-linking) (Enchaînement croisé) مع عوامل الدباغة المختلفة لتحقيق الأمور التالية:

- تحسين ثباتية الجلود تجاه التحلل الأنزيمي، وزيادة مقاومتها للمواد الكيميائية.
- رفع درجة حرارة انكماش (Shrinking) (Rétrécissement) الجلود، وزيادة مقاومتها للمياه الساخنة.
- تخفيض أو إزالة قابلية الجلود للانتفاخ (Swelling) (Gonflement).
- تعزيز خصائص الجلود المقاومة للشد.
- تخفيض كثافة الجلود بعزل أليافها.
- تخفيض انكماش حجم الجلود، ومساحتها وسماكتها.
- تعزيز مسامية البنية الليفية للجلود.

تمر عملية دباغة الجلود بثلاث مراحل رئيسية: **مرحلة التحضير** للحصول على الجلد الجاهز المملح والمحنط، و**مرحلة الدباغة**، و**مرحلة الحصول على المنتج النهائي** التي تلي عملية الدباغة.

تتضمن كلٌ من المراحل السابقة خطواتٍ وعملياتٍ متعددةٍ متتابعة نجملها فيما يلي:

1.8. مرحلة تحضير الجلود:

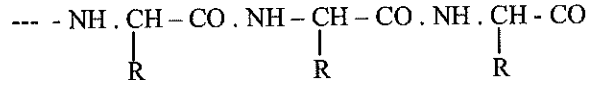
يصبح الجلد، بعد معالجته بالعمليات التي تتضمنها مرحلة تحضير الجلود والمبينة في /الجدول 1-6/ ، جاهزاً لعملية الدباغة النهائية.

العمليات المتتابعة	المواد الكيميائية المستخدمة	محتويات المياه الناتجة	ملاحظات متعلقة بالعملية
عملية النقع **Soaking** **Le trempage**	كلوريد وكربونات الصوديوم. مواد مساعدة على استحلاب الدسم (Emulsifiers).	كمية عالية من الملح. كمية عالية من البروتينات. دم ودسم.	
عملية التكليس **Liming** **Le limage** لنزع الشعر بالكلس *(يستخدم حالياً نزع الشعر ميكانيكياً)*	ماءات الكالسيوم لتجفيف الشعر. أملاح السلفيدات الملوثة جداً NaSH, Na_2S لنزع الشعر. ماءات الصوديوم.	كميةٌ عالية من أملاح الكالسيوم والصوديوم. كمية عالية من السلفيدات.	- تستهلك حجماً كبيراً من الماء لأنها تتضمن عمليتي غسيل بالماء بعد نزع الشعر. - تساهم بنسبة نصف التلوث المائي الناتج عن كامل عمليات الدباغة (نصف قيم BOD_5, COD).
عملية نزع الكلس **Deliming** **Le délimage** *(اتجاه إلى استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون)*	أملاح الأمونيوم. ميتا ثنائي سلفيت الصوديوم. سلفيدات متنوعة.	كمية عالية من أملاح الأمونيوم الملوثة. كمية عالية من السلفيدات الملوثة جداً.	تستهلك حجماً كبيراً من المياه كونها تتضمن عملية غسيل وشطف بالماء بعد نزع الكلس.
عملية التحنيط **Pickling** **La marinade**	كلوريد الصوديوم. محاليل حموض عضوية (حمض النمل). حمض الكبريت.	محتوى ملوحة مرتفع. pH مياه منخفض.	
نزع الشحوم **Degreasing** **Le dégraissage**	مذيبات (رباعي كلور الكربون، ثلاثي كلور الايتيلين، كحول). مواد مساعدة على الاستحلاب.	كلوريد الصوديوم. دهون وشحوم. مذيبات عضوية.	

الجدول 1-6

2.8. مرحلة الدباغة:

توجد عدة طرائق لدباغة الجلود، ويجب أن تكون كيمياء كولاجين الجلد مفهومةً لفهم آليات الدباغة المختلفة المستخدمة. يتألف كولاجين الجلد من مجموعات حموض أمينية مرتبطةٍ بعضها مع البعض الآخر بروابط أميدية، حيث يوجد حوالي عشرون حمضاً أمينياً تختلف فيما بينها بنوع الباقي R.

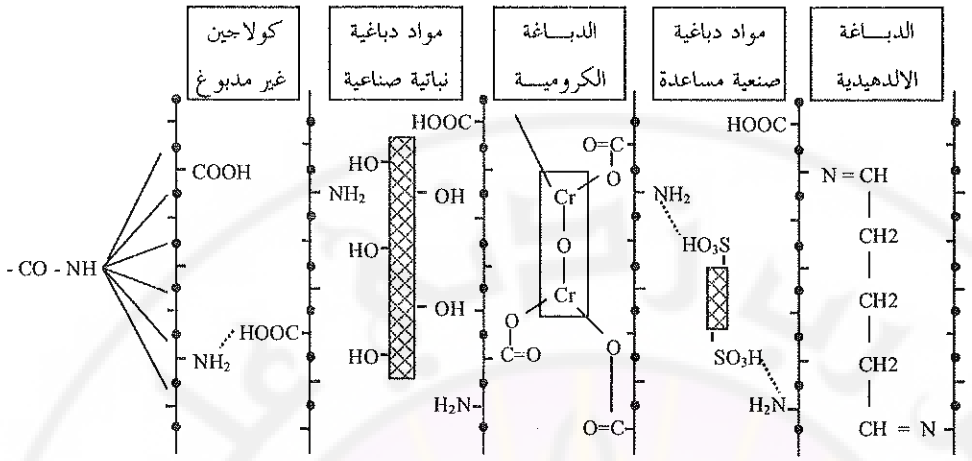


يبين /الجدول 2-6/ الطرائق المختلفة لدباغة الجلود.

نوع الدباغة	المواد المستخدمة	الكميات المستخدمة	المبدأ العام	ملاحظات
عوامل الدباغة النباتية (Vegetable)	تستخدم نباتاتٌ مختلفة منها (الميموزا، الكستانيا وغيرها)، حيث تحتوي أغلب النباتات على حمض العفص (Tannic acid).	15 – 40% دباغ نقي حسب المنتج النهائي	تُشكّل الزمر الهيدروكسيلية الفينولية في مواد النباتات روابط هيدروجينية مع زمر NHCO الموجودة في كولاجين الجلد.	- لا تعطي منتجاً جيداً بالمقارنة مع الدباغة الكرومية. - لا تعد الدباغة النباتية مرحلةً ملوثةً جداً لمياه الدباغات.
عوامل الدباغة الألدهيدية (Aldehyde)	- محلول فورم الدهيد. - محلول Glutaraldehyde	- 40% فورمالين. - 2–8% الدهيد.	تتشكل روابط مشتركة بتفاعل الالدهيد مع زمر NH_2 الموجودة في كولاجين الجلد.	تسمى عملية الدباغة هذه (Wet white) (Blanc mouillé).
عوامل الدباغة المعدنية (Mineral)	**الدباغة الكرومية** يستخدم أكسيد الكروم، كبريتات الكروم، إضافةً لوجود كبريتات وبيكربونات الصوديوم.	1 – 4% من أكسيد الكروم Cr_2O_3	تتشكل روابط تساندية ما بين زمر COOH في كولاجين الجلد وبين عوامل الدباغة.	- تسمى عملية الدباغة (Wet blue) (Bleu mouillé). - يعد تيار الماء الناتج خطراً وملوثاً لاحتوائه نسباً مرتفعةً من شوارد الكروم، بالإضافة إلى أنه حمضي وعالي الملوحة.
	الدباغة بالألمنيوم يستخدم أكسيد الألمنيوم، إضافةً لوجود كبريتات وبيكربونات الصوديوم.	1 – 8% من أكسيد الألمنيوم Al_2O_3		
عوامل صنعية دباغية مساعدة	مواد تركيبية تحتوي زمراً سلفونية.		لا تشكل روابط مستعرضة، بل تشكل جسوراً ملحيةً بين زمر حمض السلفونيك الحمضية وزمر NH_2 في الكولاجين.	لا تستخدم هذه العوامل منفردةً بل مع عوامل دباغيةٍ أخرى.
عوامل الدباغة الزيتية (Oil)	زيت السمك ومواد أخرى.	25 – 40% من زيت السمك.	يعمل الزيت على تجفيف ألياف الجلد.	تستخدم لإنتاج جلد (Chamois).

الجدول 2-6

يبين /الشكل 12-6/ مخطط آلياتٍ مختلفةً لطرائق الدباغة الآنفة الذكر.



3.8. مرحلة الحصول على المنتج النهائي:

يصبح الجلد، بعد معالجته بالعمليات المبينة في /الجدول 3-6/ التي تتضمنها هذه المرحلـــة، جـــاهزاً للاستخدامات المختلفة.

العمليات المتتابعة	المواد الكيميائية المستخدمة	محتويات المياه الناتجة	ملاحظات متعلقة بالعملية
عملية التعديل **Neutralizing** **La neutralisation**	مواد قلوية مختلفة.	كمية من الحموض المتبقة. وجود بعض القلويات.	- تستهلك الكثير مـــن المـــاء لشـــطف بقايـــا الحمـــوض والقلويات. - هدف هذه المرحلة هو تعديل حموضة الجلد.
عملية التدسيم **Fat liquor** **Ensuifer de la graisse**	مواد دسمة صناعية. زيوت مسلفنة.	كميةٌ عالية من الدسم والزيوت المسلفنة.	- ترفع محتويات المياه الناتجة من COD التيار المطروح. - هدف هذه المرحلة هو تحسين قوام الجلد وإعطائه الطراوة.
عملية الصباغة **Dying** **Le teindrement**	أصبغة مختلفة. حموض عضوية ولاعضوية. ماءات الأمونيوم.	بقايا الأصبغة والمواد المستخدمة آنفة الذكر.	ترفع محتويات المياه الناتجة مـــن COD التيار المطروح.
الغسيل النهائي **Final washing** **Le dernier lavage**		نسب صغيرة من مواد التدسيم ومواد الصباغة.	- تستهلك الكثير من الماء. - هدف هذه المرحلة هو غسيل بقايا الصباغ على الجلد.

الجدول 3-6

9. المياه العادمة الناتجة عن الدباغات (Tanneries Wastewater) (L'eau usée de tanneries):

يمكن أن تعرّف مياه الدباغات العادمة بأنها عبارةٌ عن مزيجٍ من المواد الحيوية مصدرها الجلود الحيوانية، ومن مجالٍ واسعٍ من المواد الكيميائية العضوية واللاعضوية، فهي تحتوي عادةً تراكيز مرتفعةً من: الكلوريدات، السلفونات الأليفاتية، الكبريتات، الايتوكسيلات العطرية والأليفاتية، بولي فينولات مسلفنة، متكاثفات حمض الأكريليلك، حموض دسمة، أصبغة، بروتينات، سكريات منحلة، شوارد الكروم الثلاثي والسداسي، وسلفيدات متنوعة.

يتبين مما سبق أن المياه العادمة هي التحدي البيئي الأكبر الذي ستواجهه الدباغات بسبب طرحها الكثير من المشاكل البيئة المائية نذكر منها: المواد المعلّقة، ارتفاع قيم COD، ارتفاع قيم BOD، السلفيدات، شوارد الكروم شديدة الخطورة، ... .

يبين /الجدول 4-6/ مثالاً لمؤشرات تلوث أحد تيارات مياه الدباغات العادمة.

الرقم	المؤشر	تيار الدباغة
1	COD (mg/l)	3179
2	BOD (mg/l)	1273
3	TSS (mg/l)	1386
4	المواد الصلبة الكلية (mg/l)	8184
5	TDS (mg/l)	6898
6	Ca and Mg (mg/l)	231
7	Sulfide (mg/l)	96
8	Sulfate (mg/l)	1850
9	Chromium (mg/l)	444.6
10	Sodium (mg/l)	1464
11	pH	5.00
12	الناقلية (µ, ohm/cm)	8360
13	اللون	بني غامق

الجدول 4-6

10. شوارد الكروم باعتبارها ملوثاً للبيئة:

يوجد الكروم في الطبيعة غالباً في حالتي أكسدة، الكروم الثلاثي (Cr III) والكروم السداسي التكافؤ (Cr VI). يدخل الكروم في الهواء، الماء والتربة بتكافئه الثلاثي، ويتشكل الكروم السداسي نتيجة عملياتٍ طبيعيةٍ ونشاطاتٍ إنسانية.

تحتوي المياه العادمة الناتجة عن عمليات الطلي الكهربائي على الكروم السداسي، بينما تحتوي المياه الناتجة عن عمليات دباغة الجلود والصناعات النسيجية التي تستخدم الأصبغة والدهانات على الكروم بشكليه الثلاثي والسداسي.

يتميز الكروم الثلاثي بسميةٍ أخفض من الكروم السداسي (المؤكسد القوي) الذي يتميز أيضاً بسرعة انتقاله وتحركه في التربة.

11. بعض الأمثلة عن معالجات مياه الدباغات العادمة المطبّقة عالمياً:

1.11. نظام استرجاع الكروم من المياه العادمة (بعض الدول الأوروبية):

يتألف من مرحلتين:

- محطة ذات نظام معالجة كامل للكروم كيميائياً (ترشيح، تخثير بإضافة كبريتات الألمنيوم، ترسيب كيميائي لهيدروكسيد الكروم بإضافة ماءات الصوديوم ولسلفيد المنغنيز بإضافة كلوريد المنغنيز)، متبوع بفصل الحمأة الناتجة.
- إنتاج أكسيد الكروم عالي النوعية وإنتاج المشتقات الكرومية الأخرى من الحمأة الناتجة عن المحطة المذكورة.

2.11. نظام استرجاع الكروم من المياه العادمة (الهند):

تخثر هذه المياه بإضافة أكسيد المغنزيوم أو كربونات الصوديوم بجرعاتٍ مختلفة، كما جُربت عدة أنواع من البوليميرات ذات الشحنة السالبة لتحسين ترسيب حمأة الكروم (هيدروكسيد الكروم) التي يعاد حلها بواسطة حمض الكبريت. يركّز محلول كبريتات الكروم الناتج بشكلٍ كافٍ ليعاد استخدامه مباشرةً في عملية الدباغة الكرومية. تجري عملية المعالجة هذه وفق أربع خطوات: الفصل الفيزيائي للمواد الصلبة المعلقة، تخثير وتسبخ كيميائي، أكسدة حفزية للسلفيدات، وأخيراً معالجة حيوية.

يبين /الجدول 5-6/ تركيب المياه قبل وبعد هذه المعالجة:

	pH	BOD mg/l	COD mg/l	TSS mg/l	TDS mg/l	S^{2-} mg/l	Cr (III) mg/l
قبل المعالجة	3.5	5000	6000	2000	20000	4000	3000
بعد المعالجة	7.2	500	300	200	1500	10	1.4

نسبة ترسيب الكروم: 99.5%، نسبة استرجاع الكروم: 99.0%، نسبة أكسيد الكبريت: 90.0%

الجدول 5-6

3.11. نظام معالجة مياه الدباغات بالتقانات الكهركيميائية (عالمياً):

يتألف من مراحل تتضمن: ترقيد وترشيح، تخثير وتعويم كهربائي، ترسيب كيميائي، معالجة حيوية، معالجة الحمأة الناتجة. لوحظ عند استخدام الحديد كمربطٍ في التخثير الكهربائي تشكل راسب أسود من سلفيد الحديد، وإرجاع شوارد الكروم السداسي إلى الكروم الثلاثي وترسبها على شكل كروميت الحديد.

$$3Fe + Cr_2O_7^{2-} + 8H_2O \rightarrow FeCr_2O_{4(s)} + Fe_2O_{3(s)} + 8OH^- + 4H_{2(g)}$$


وقل رب زدني علما
Damascus University

القســـــم العملي

1. الكواشف والمحاليل المراد تحضيرها:

- محلول من مياه الدباغات العادمة.
- كربونات الصوديوم الصلبة النقية.
- محلول (0.1N) و(0.01N) من ملح مور.
- محلول (35%) من الماء الأكسجيني.
- محلول (20%) من ماءات الصوديوم.
- حمض كلور الماء المركز.

2. خطوات العمل:

1.2. تحديد تركيز شوارد الكروم الكلية كمونياً في مياه الدباغات العادمة:

يعاير الكروم الكلي بعد أكسدة العينة وتحويل الكروم الثلاثي إلى كروم سداسي بوساطة الماء الأكسجيني كما يلي:

يؤخذ (5 ml) من مياه الدباغات وتوضع في بيشر. يضاف (10 ml) من محلول ماءات الصوديوم (20%). يسخن محتوى البيشر على النار قليلاً ثم يضاف فوقه (0.1-0.2 ml) من الماء الأكسجيني المركز. يغلى المزيج لإتمام تفاعل الأكسدة وتفكيك الماء الأكسجيني المتبقي. يتابع غليان المزيج حتى التأكد من زوال الماء الأكسجيني تماماً.

يبرد المزيج، ثم يحمّض الوسط بحمض الكبريت المركز، (هل تلاحظ أي تغير لوني ناتجٍ عن تحميض الوسط؟).

يعاير الكروم السداسي في المحلول الناتج كمونياً بواسطة ملح مور (0.1 N) باستخدام مسرى أكسدة/إرجاع من البلاتين. تسجّل قيمة الكمون بعد كل إضافةٍ مقدارها (1 ml) من ملح مور المحضّر.

2.2. دراسة تأثير مادة المرابط في فعالية عملية التخثير الكهربائي:

- تؤخذ عينتان من مياه الدباغات قدر كلٍ منهما (10ml)، ويُضبط pH المحلولين عند قيمةٍ معينةٍ متساوية ثم تمددان إلى (50ml) بالماء المقطر.
- تُستخدم صفائح ألمنيوم ذات أبعادٍ معينة كمصعدٍ ومهبط وتوضع في المحلول الأول.
- تُستخدم صفائح حديد لها نفس أبعاد صفائح الألمنيوم كمصعدٍ ومهبط وتوضع في المحلـــول الثاني.

- يُعالج المحلولان السابقان بوحدة التخثير الكهربائي باستخدام المعطيات التالية: {(5min) تحليل كهربائي (بكمون= 10 فولت وتيار= 0.5 آمبير) ثم (5min) تندف (تحريك بطيء)}.
- يُحدد تركيز شوارد الكروم المتبقي في كل محلولٍ بعد عملية المعالجة باستخدام ملح مور (0.01N).

3.2. دراسة تأثير تغيّر الـ pH الابتدائي لمحلول مياه الدباغات في فعالية عملية التخثير الكهربائي:

- تؤخذ عينتان من مياه الدباغات قدر كلٍ منهما (10ml)، ويُضبط pH المحلولين عند قيمتين مختلفتين وتختلف عن القيمة المستخدمة في التجربة السابقة ثم تمددان إلى (50ml) بالماء المقطر.
- تُستخدم صفائح ألمنيوم (أو حديد) ذات أبعادٍ معينة كمصعدٍ ومهبط وتوضع في المحلولين.
- يُعالج المحلولان السابقان بوحدة التخثير الكهربائي باستخدام المعطيات التالية: {(5min) تحليل كهربائي (بكمون= 10 فولت وتيار= 0.5 آمبير) ثم (5min) تندف (تحريك بطيء)}.
- يُحدد تركيز شوارد الكروم المتبقي في كل محلولٍ بعد عملية المعالجة باستخدام ملح مور (0.01N).

4.2. معالجة مياه الدباغات بطريقةٍ أخرى ثم مقارنة فعاليتها مع فعالية المعالجة بالتخثير الكهربائي:

- تُرسّب شوارد الكروم بإضافة جرعةٍ محددةٍ من ماءات الصوديوم أو من كربونات الصوديوم.
- تُرسّب السولفيدات بإضافة جرعةٍ محددةٍ من كلوريد المنغنيز.
- يُحدد تركيز شوارد الكروم المتبقي في المحلول بعد عملية فصل الرواسب الناتجة بالترشيح.

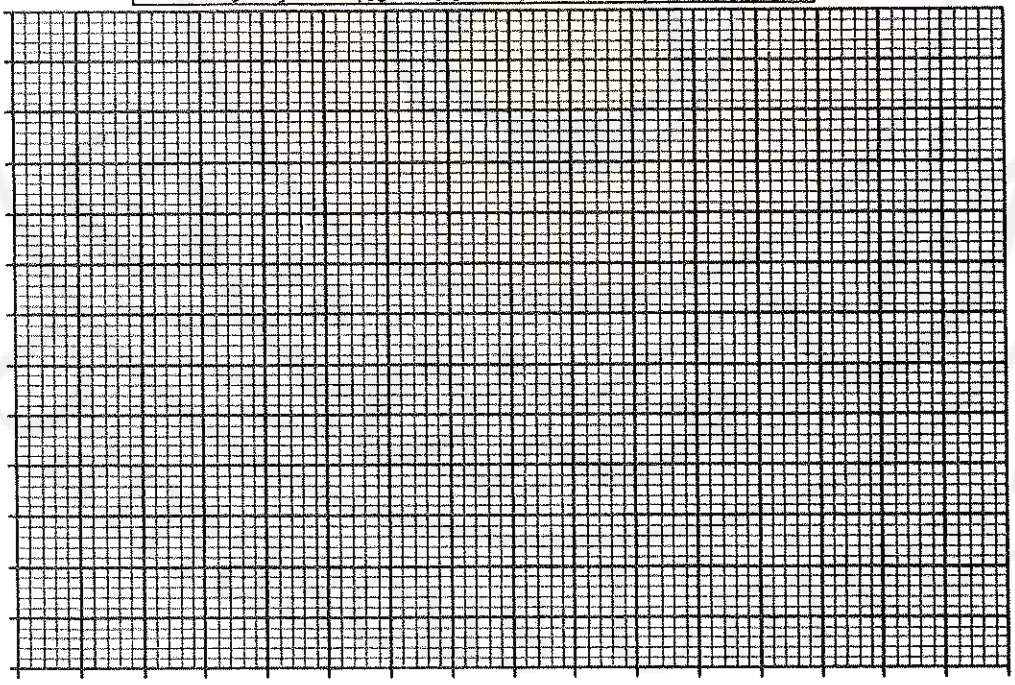
نتائج معالجة مياه الدباغات العادمة بتقانة التخثير والتعويم الكهربائي

أسماء المحللين:			التاريخ:
محلول مياه الدباغات قبل المعالجة	pH=	TDS=	الناقلية =	تركيز الكروم الكلي=

نوع المسرى المستخدم كمصعد	أبعاد المسرى المستخدم	pH بدائي	محلول مياه الدباغات العادمة بعد المعالجة بالتخثير الكهربائي				
			pH نهائي	TDS	نسبة إزالة TDS%	الناقلية	تركيز الكروم	النسبة المئوية لإزالة الكروم

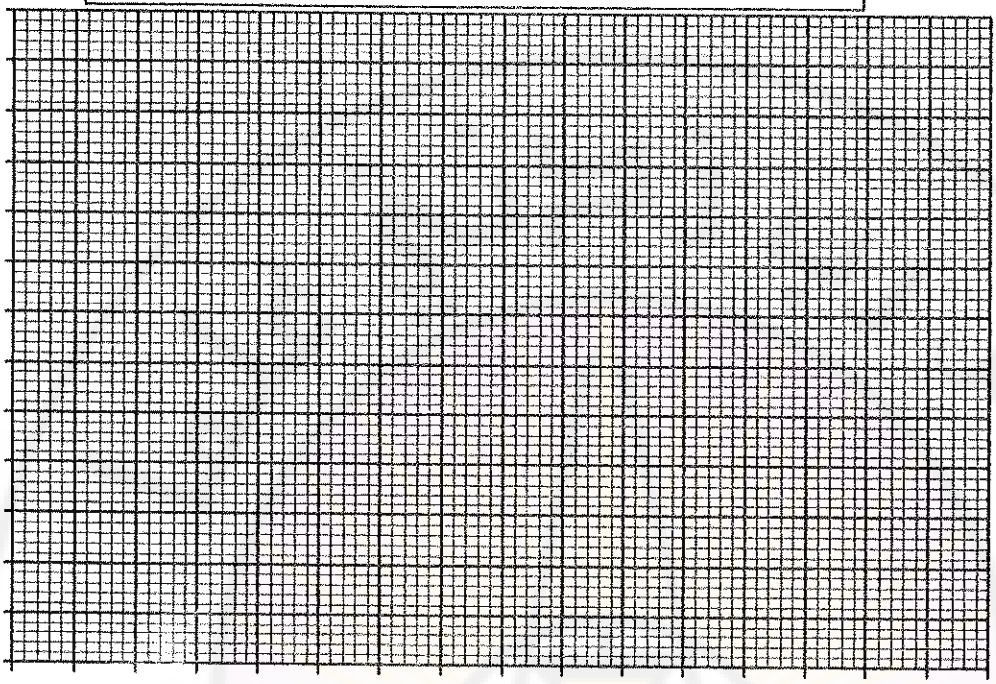
المعالجة بطريقة الترسيب الكيميائي	نوع المرسّب المستخدم وتركيزه	pH بدائي	pH نهائي	TDS	نسبة إزالة TDS%	الناقلية	تركيز الكروم	النسبة المئوية لإزالة الكروم

منحنى المعايرة الكمونية لشوارد الكروم الكلية في محلول مياه



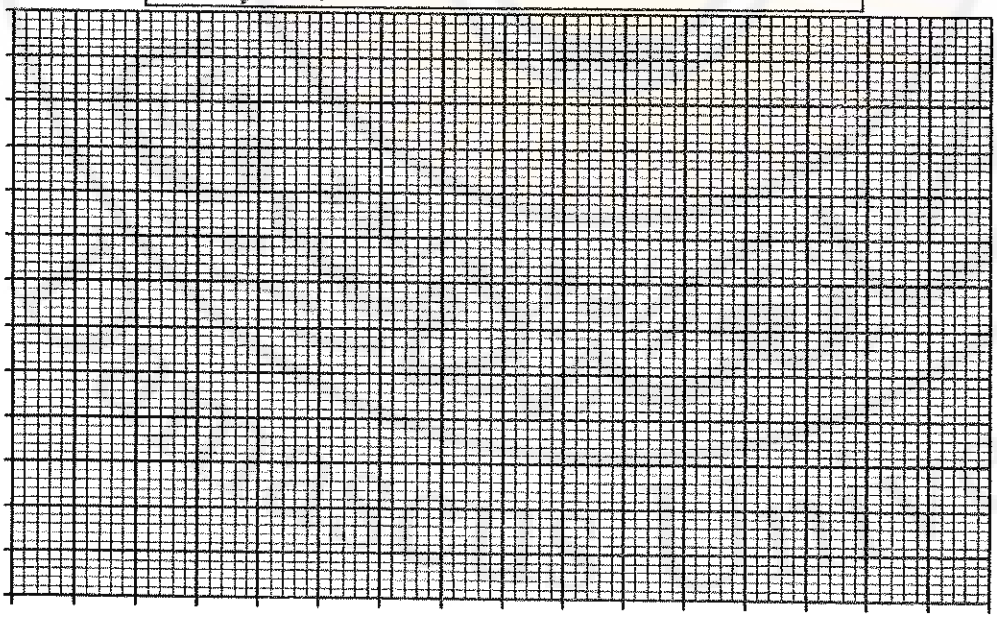
منحني المعايرة الكمونية لشوارد الكروم الكلية في محلول مياه الدباغات بعد المعالجة

المصعد: pH الابتدائي=



منحني المعايرة الكمونية لشوارد الكروم الكلية في محلول مياه الدباغات بعد المعالجة

المصعد: pH الابتدائي=



ملحـــق 1

/جدول 6-6/ جدولٌ يبين فعالية تقانة التخثير الكهربائي في التخلص من بعض الملوثات

البند	التركيز الأولي	التركيز بعد التخثير الكهربائي	نسبة الإزالة
(مبيد) Aldrin	0.063 mg/l	0.001 mg/l	98.40%
Aluminum	224.00 mg/l	0.69 mg/l	99.69%
Arsenic	0.30 mg/l	Less than 0.01 mg/l	96.70%
Bacteria	110,000,000 cfu	2,700 cfu	99.99%
Barium	0.0145 mg/l	Less than 0.0010 mg/l	93.10%
Boron	4.86 mg/l	1.41 mg/l	70.98%
Cadmium	0.1252 mg/l	Less than 0.0040 mg/l	96.81%
Calcium	1,321.00 mg/l	21.40 mg/l	98.40%
(مبيد) Chlorieviphos	5.87 mg/l	0.03 mg/l	99.50%
Chromium	139.00 mg/l	Less than 0.10 mg/l	99.92%
Cobalt	0.1238 mg/l	0.0214 mg/l	82.71%
Copper	0.7984 mg/l	Less than 0.0020 mg/l	99.75%
(مبيد) Cypermethrin	1.30 mg/l	0.07 mg/l	94.60%
(مبيد) DDT	0.261 mg/l	0.002 mg/l	99.20%
(مبيد) Diazinon	34.00 mg/l	0.21 mg/l	99.40%
(بكتيريا) E coli	More than 2,419.2 mpn	0.0 mpn	99.99%
Fluoride	1.1 mg/l	0.415 mg/l	62.27%
Iron	68.34 mg/l	0.1939 mg/l	99.72%
Lead	0.3497 mg/l	Less than 0.0250 mg/l	92.85%
(مبيد) Lindane	0.143 mg/l	0.001 mg/l	99.30%
Magnesium	13.15 mg/l	0.0444 mg/l	99.66%
Manganese	1.061 mg/l	0.0184 mg/l	98.27%
Mercury	1.15 mg/l	Less than 0.03 mg/l	97.39%
Molybdenum	0.18 mg/l	0.04 mg/l	80.60%
Nickel	183 mg/l	0.07 mg/l	99.96%
Nitrate	11.7 mg/l	2.6 mg/l	77.78%
Nitrite	21 mg/l	12 mg/l	42.86%
Nitrogen TKN	1,118.88 mg/l	59.08 mg/l	94.72%
Petroleum Hydrocarbons	72.5 mg/l	Less than 0.2 mg/l	99.72%
Phosphate	28 mg/l	0.2 mg/l	99.28%
Plutonium-239	29.85 pCi/L	0.29 pCi/L	99.00%
Potassium	200 mg/l	110 mg/l	45.00%
(مبيد) Proptamphos	80.87 mg/l	0.36 mg/l	99.60%

Radium	1093.0 pCi/L	0.1 pCi/L	99.99%
Selenium	68 mg/l	38 mg/l	44.00%
Silicon	21.07 mg/l	0.10 mg/l	99.50%
Sodium	8,690 mg/l	5,770 mg/l	33.60%
Sulfate	104 mg/l	68 mg/l	34.61%
Tin	0.213 mg/l	Less than 0.0200 mg/l	90.61%
Total Coliform (بكتيريا)	Greater than 2,419.2 mpn	0.0 mpn	99.99%
Uranium	10.8 mg/l	0.1 mg/l	99.07%
Vandium	0.2621 mg/l	Less than 0.0020 mg/l	99.24%
Zinc	221.00 mg/l	0.14 mg/l	99.90%

الجدول 6-6

ملحـــق 2

/الجدول 7-6/ يبين تأثير مادة المصعد في فعالية معالجة مياه الدباغات العادمة

Effect of anodic material on the treatment of effluent tannery
L'effet de la matière de l'anode sur le traitement d'un effluent d'une tannerie

رقم	المؤشر	التركيز الابتدائي (mg/l) للملوثات	الإزالة باستخدام أنواع مصعد مختلفة (%)			
			غرافيت	Ti	Fe	Al
1	المواد الصلبة المعلقة	3036	14.0	52.0	91.5	92.0
2	BOD	1750	6.0	37.0	53.0	51.0
3	COD	3092	12.0	31.0	52.0	52.0
4	Ca and Mg	464	0.0	27.0	81.0	75.0
5	Sulfate	2135	0.0	0.0	22.7	22.0
6	Sulfide	167	-	-	94.5	94.0
7	Chromium	44.5	-	-	99.0	N.A.
8	Chloride ion	1850	N.A.	1.60	1.54	1.35

كثافة التيار: $46mA/cm^2$,
زمن التندف : 300s,
pH of the effluent: 8.5

الجدول 7-6

ملحـــــق 3

/الجدول 8-6/ يبين مقارنةً بين التخثير والتعويم الكهربائي وبين التخثير الكيميائي في معالجة مياه الدباغات

Comparison between Electroflotation & conventional Coagulation
Comparaison entre L'electroflotation et la coagulation conventionnelle

المؤشرات	النسبة المئوية للإزالة(%)	
	معالجة تقليدية	معالجة بالتعويم الكهربائي
المعلقات الصلبة	71	96
COD	49	68
BOD	47	68
Sulfide	15	85
Sulfate	Nil	25
البكتيريا الممرضة	Nil	99.97
Chromium	65	99.0
اللون	بني غامق	أصفر شاحب

الجدول 8-6

تضمنت معالجة مياه الدباغات بالتخثير والتعويم الكهربائي في هذه المقارنة ثلاث مراحل:

- **المرحلة الأولى**: استخدام مصعد من الحديد لتحويل السلفيد إلى سلفيدات الحديد الراسبة والكروم السداسي إلى كروم ثلاثي يرسب بشكل كروميت الحديد.
- **المرحلة الثانية**: استخدام مصعد من الألمنيوم لتسهيل ترسيب الجسيمات الغروية المعلقة.
- **المرحلة الثانية**: استخدام مصعد من التيتانيوم مطلي بأكاسيد (Ir/Ta/Ru) لتسهيل ترسيب الجسيمات الغروية المعلقة ولإزالة الرواسب الزائدة من الألمنيوم والحديد ولتسهيل أكسدة الجزيئات العضوية المعقدة .


وقل رب زدني علما
Damascus University

الباب الثالث

انبعاثات الملوثات الغازية

EMISSIONS OF AIR POLLUTANTS

LES EMISSIONS POLLUANTES EN AIR

Damascus University

Damascus University

التجربة السابعة

دراسة انبعاث الملوثات الغازية في الهواء (1)
تحديد تركيز الغازات الحمضية في الهواء وطرائق معالجتها
وتحديد السعة المؤكسدة للهواء

Air pollutant emissions (1):
Determination of acidic gases in air & their treatment methods
Determination of atmosphere oxidant capacity

Les émissions polluantes en air (1):
La détermination de gaz acides en l'air et leurs méthodes du traitement
Détermination de la capacité oxydante de l'atmosphère

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction):

يُقصد بتلوث الهواء مجموعة الشوائب الموجودة فيه الناتجة عن مواد متعددة، هذه الشوائب تُعرِّض البيئة أو حياة الكائنات الحية للخطر.

ويمكن أن تُعرّف الانبعاثات (Emissions) بأنها المصطلح المستخدم لوصف الغازات والدقائق التي تُطرح في الهواء أو تصدر عن مصادر متعددة.

تختلف أنواع وكميات الانبعاثات سنوياً، ويعود سبب هذه الاختلافات إلى التغيرات في الاقتصاد، وفي النشاطات الصناعية، والتقدم التقني، وإلى المرور ووسائط النقل، وإلى عدة عوامل أخرى مختلفة.

2. مصادر الانبعاثات (Sources of emissions) (Les sources des émissions):

- مصادر ثابتة (Point sources): تتضمن أشياء ثابتة كبيرة مثل المعامل ومحطات توليد الطاقة.
- مصادر متحركة (Mobile sources): تتضمن وسائط نقل مثل السيارات، الشاحنات والطائرات وأي شيء آخر متحرك يطرح تلوثاً في الهواء.

- مصادر من أصل حيوي (Biogenic sources): تتضمن الأشجار، الغطاء النباتي، تسربات الغاز الطبيعي والبراكين، النشاطات الجرثومية، وعمليات التنفس.
- مصادر ضمن نطاق محدد (Area sources): تتضمن مصادر ثابتة صغيرة مثل عمليات التنظيف الجافة وعمليات إزالة الشحوم.

3. الملوثات الغازية المعيارية (Criteria pollutants) (Les polluants critères):

تُعنى وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية US-EPA (The United States Environmental Protection Agency) بشكلٍ خاص بالانبعاثات التي تكون أو قد تكون ضارةً بالإنسان، وأطلقت اسم "الملوثات الغازية المعيارية" على مجموعة ملوثات الهواء الرئيسية التي تشمل أحادي أكسيد الكربون، الرصاص، أكاسيد الآزوت، الأوزون، المواد الدقيقة، وثنائي أكسيد الكبريت.

1.3. أحادي أكسيد الكربون (Carbon monoxide) (Monoxyde du carbone):

يتشكل عند عدم احتراق الفحم الموجود في الوقود احتراقاً كاملاً. ويعد مكوناً من مكونات الغاز العادم للمركبات والذي يساهم بحوالي 56% من إصدارات هذا الغاز عالمياً. تعتبر العمليات الصناعية (مثل الصناعات التعدينية والكيميائية)، وعمليات حرق الأخشاب وحرائق الغابات من المصادر الأخرى لانبعاث هذا الغاز. يمكن أن يسبب غاز أحادي أكسيد الكربون أضراراً صحية بتقليل عمليات نقل الأكسجين لأعضاء الجسم لتظهر تأثيراتٌ سلبية في الأوعية الدموية والنظام العصبي المركزي، كما يساهم في تشكيل طبقة الضباب الدخاني (Smog) مع ما يرافقها من مشاكل تنفسية.

2.3. الرصاص (Lead) (Le plomb):

كان المصدر الرئيسي لانبعاث الرصاص هو محركات السيارات، أما اليوم فتعد العمليات التعدينية هي المصدر الرئيسي وخاصةً بالقرب من أمكنة صهر الحديد، وتشارك مواقد حرق القمامة ومصانع البطاريات الحديدية-الحمضية في هذه الانبعاثات. يعتبر الإنسان والحيوان والأسماك الأكثر عرضةً لهذا الملوث عن طريق استنشاقه ودخوله في الغذاء والماء والتربة. يتراكم الرصاص في الدم والعظام والعضلات والدسم ليسبب مشكلاتٍ عديدة للأعضاء بالأخص المخ والأعصاب والقلب.

3.3. أكاسيد الآزوت NOx (Nitrogen oxides):

هي مصطلحٌ عام لمجموعة غازاتٍ شديدة التفاعلية، تحوي كلٌ منها آزوت وأكسجين بنسبٍ مختلفة. تتشكل عند احتراق الوقود بدرجات حرارةٍ مرتفعة، ونذكر من مصادر انبعاثاتها الرئيسية: محركات

المركبات، المرافق الكهربائية، عمليات حرق الوقود في المجالات الصناعية والاقتصادية والمدنيـــة. تســـبب أكاسيد الآزوت مجالاً واسعاً من الآثار الصحية والبيئية ستذكر في التجربة التالية (التجربة السابعة).

4.3. أوزون المستوى الأرضي (Ground-level ozone) (L'ozone du niveau terrain):

لا يصدر هذا الملوث مباشرةً في الهواء وإنما يتولد في المستوى الأرضي بتفاعلٍ كيميائي بين أكاســـيد الآزوت والمركبـــات العضـــوية الطيـــارة VOCs (Volatile organic compounds) (Les composés organiques volatiles) بوجود ضوء الشمس. تشارك كل المصادر التي تصدر المركبات العضوية الطيارة وأكاسيد الآزوت في تشكيل الأوزون، ونذكر منها الغاز العادم لمحركـــات المركبـــات، الانبعاثات الصناعية، أبخرة الغازولين والمحلات العضوية. يسبب هذا الملوث العديد من المشاكل الصـــحية وخاصةً التنفسية منها ويؤثر سلباً في النظام البيئي (Ecosystem).

5.3. المواد الدقيقة PM (Particulate matter):

هي مزيجٌ معقدٌ من الدقائق شديدة الصغر والقطيرات السائلة، وتتألف من عدة مكونـــاتٍ تتضـــمن: مواداً حمضية (مثل الكبريتات والنترات)، مواد عضوية، معادن ودقائق غبارية. تسبب هذه المواد العديد من المشاكل الصحية (التنفسية منها بشكلٍ خاص)، كما تؤدي لمشاكل تناقص الرؤية (الضبابية) وأضرار بيئية (اختلال توازن العناصر المغذية في الماء والتربة) وأضرار بالآثار.

6.3. ثنائي أكسيد الكبريت (Sulfur dioxide) (Bioxyde du soufre):

ينتمي لعائلة غازات أكاسيد الكبريت SOx التي تنحل جيداً بالماء. يوجد الكبريت في جميع المـــواد الأولية التي تتضمن البترول الخام، الفحم والخامات المعدنية. تتشكل أكاسيد الكبريت عند احتراق النفط أو الفحم (محطات توليد الطاقة، معامل الإسمنت)، وعند استخلاص الغازولين من النفط الخام، وعند استخراج المعادن من خاماتها. ينحل غاز ثنائي أكسيد الكبريت في بخار الماء لتشكيل حمض الكبريت، كما يتفاعـــل مع الملوثات الغازية الأخرى في الهواء لتشكيل كبريتات ومواد أخرى لها تأثيراتٌ ضـــارة علـــى الإنســـان والبيئة. يسبب غاز ثنائي أكسيد الكبريت ودقائق الكبريتات مشاكل تنفسية، تناقص في الرؤية (الضبابية)، كما يعد مشاركاً في تشكيل الأمطار الحمضية التي تسبب أضراراً على البيئة والمرافق العامة.

4. معايير جودة الهواء المحيط AAQS (Ambient air quality standards):

وضعت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية معايير لجودة الهواء المحيط وذلك للملوثـــات الرئيسية الستة الوارد ذكرها سابقاً. وقُسمت هذه المعـــايير إلى: معـــايير أوليـــة (Primary standards) لحماية الصحة العامة والتي تتضمن الأطفال والمسنين ومرضى الربـــو، ومعـــايير ثانويـــة (Secondary

standards) لحماية المرافق العامة والتي تتضمن الوقاية من انخفاض الرؤية والأضرار على الحيوان والغطـــاء النباتي والمحاصيل الزراعية والأبنية.

الملوث	المواصفات الرئيسية	معدل الأزمنة	المواصفات الثانوية
أحادي أكسيد الكربون	9 ppm (10 mg/m^3)	8-hour	None
	35 ppm (40 mg/m^3)	1-hour	None
الرصاص	1.5 $\mu g/m^3$	المعدل الفصلي (ثلاثة أشهر)	نفس الرئيسية
ثنائي أكسيد الآزوت	0.053 ppm (100 $\mu g/m^3$)	سنوي (المتوسط الحسابي)	نفس الرئيسية
المواد الدقيقة (PM_{10})	50 $\mu g/m^3$	(المتوسط الحسابي) سنوي	نفس الرئيسية
	150 ug/m^3	24-hour	
المواد الدقيقة ($PM_{2.5}$)	15.0 $\mu g/m^3$	(المتوسط الحسابي) سنوي	نفس الرئيسية
	65 ug/m^3	24-hour	
الأوزون	0.08 ppm	8-hour	نفس الرئيسية
أكاسيد الكبريت	0.03 ppm	(المتوسط الحسابي) سنوي	-------
	0.14 ppm	24-hour	-------
	-------	3-hour	0.5 ppm (1300 ug/m^3)

الجدول 1-7

5. الغازات الحمضية في الهواء (Acidic gases in air) (Les gaz acidiques en air):

يعد كلٌ من غاز ثنائي أكسيد الكربون، وأكاسيد الآزوت، وغاز ثنائي أكسيد الكبريت مـــن أهـــم الغازات الحمضية الموجودة في الهواء التي تؤدي إلى تلوثٍ كبيرٍ في الغلاف الجوي.

ينتج غاز ثنائي أكسيد الكربون بشكلٍ رئيسيٍ عن عمليات التنفس، التعدين وتوليد الطاقـــة، وتـــؤثر الانبعاثات الكبيرة منه سلباً على البيئة لتشارك فيما يسمى "ظاهرة الدفيئة الكونية" (Global warming) (L'échauffement globale) المسؤولة عن ارتفاع درجة حرارة الأرض وتعرف هذه الظـــاهرة أيضـــاً بظاهرة "البيت الزجاجي" (Greenhouse effect) (l'effet de serre). تسمى الغازات التي تســـاهم بظاهرة الدفيئة الكونية بغازات البيت الزجـــاجي (Greenhouse gases) (Les gazes à effet de serre).

يعد غاز ثنائي أكسيد الكبريت المسؤول عن الأمطار الحمضية، وتشارك أكاسيد الآزوت في ظـــاهرة الأمطار الحمضية والدفيئة الكونية أيضاً، وتكـــون مســـؤولةً عـــن "تراجـــع طبقـــة الأوزون" (Ozone depletion) (La déplétion de l'ozone).

6. تشكل الأمطار الحمضية من الملوثات الغازية (Acid rain) (La pluie acide):

يُعَرَّف مصطلح المطر الحمضي بأنه جميع أشكال الترسبات (من ندى، ضباب، أمطار) التي لهـــا pH أخفض من pH المياه النقية المتوازنة مع CO_2 (حوالي pH=5.6). يلحق المطر الحمضي الضـــرر بالأبنيـــة

والآثار الحجرية، ويسبب تآكل المواد المعدنية، يزيد حموضة المسطحات المائية والتربة، ويؤثراً سلباً في الغطاء النباتي.

يدخل غاز ثنائي أكسيد الكربون إلى الغلاف الجوي حيث ينحل بسهولةٍ في بخار الماء لتشكيل حمض الكربون.

تدخل الغازات الحمضية الأخرى إلى الغلاف الجوي ومنه إلى التروبوسفير، حيث يتأكسد غاز ثنائي أكسيد الكبريت لتشكيل حمض الكبريت في حالتيه الغازية والسائلة، حيث يؤدي الأوزون وجذور الهيدروكسيل والماء الأكسجيني دوراً هاماً في هذه العملية. في الحالة السائلة يتحلمه SO_2 أولاً ليتشكل حمض الكبريتي قبل أن تجري عمليات أكسدةٍ بمراحل مختلفة ليتشكل حمض الكبريت. بينما يتأكسد غاز أحادي أكسيد الآزوت بواسطة الأوزون وجذور HO_2 ليتشكل NO_2 أولاً الذي يتأكسد إلى حمض الآزوت بواسطة جذور الهيدروكسيل وبتدخّل مواد محفزة.

7. بعض طرائق تخفيض انبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكبريت:

1.7. معالجة قبل الاستخدام:

تهدف مثل هذه الطرائق إلى تنقية النفط ومشتقاته من مركبات الكبريت قبل حرقها مما يقلل من غاز ثنائي أكسيد الكبريت الناتج عن الاحتراق، حتى إنه يمكن الحصول ببعض هذه الطرائق على الوقود الخالي تماماً من الكبريت.

- طريقة الاستخلاص سائل-سائل (Liquid-liquid extraction):

يحوي النفط السائل على التيولات RSH المنحلة فيه والتي تتميز بخواص حمضية. يعالج هذا النفط بمحلولٍ من ماءات الصوديوم فتتفاعل التيولات لتتشكل الأملاح الموافقة التي تصبح غير منحلةٍ في النفط بل في الماء.

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

- يمكن نزع مركبات الكبريت التي لا تملك خواص حمضية بعملية السلفنة حيث تصبح حلولةً في حمض الكبريت.
- طرائق حيوية (Biological methods):

تستخدم حالياً طرائق حيوية لنزع مركبات الكبريت من القطفات النفطية وتفكيكها أنزيمياً. يستخدم لهذا الغرض أحياء دقيقة تتغذى على مركبات الكبريت، حيث تفرز أنزيماً يفكك هذه المركبات ويحولها إلى شكلٍ قابلٍ للاستهلاك كغذاءٍ من قبل الأحياء الدقيقة.

2.7. معالجة بعد الاستخدام:

- أكسدة غاز ثنائي أكسيد الكبريت لتحويله إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت وامتصاصه بالماء لتصنيع حمض الكبريت كما تبين المعادلات التالية:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

- عندما يكون تركيز غاز ثنائي أكسيد الكبريت منخفضاً، فلا تجدي عملية أكسدته السابقة، فيصار إلى التقاطه بأساسٍ مثل كربونات الكالسيوم فينتج سولفيت الكالسيوم الذي يؤكسد بدوره إلى سولفات الكالسيوم.

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 \qquad 2CaSO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4$$

- تطوير طرائق احتراق للفحم للتقليل من انبعاث غاز ثنائي أكسيد الكبريت، وهي حلولٌ تكنولوجيةٌ بحتة.
- يستخدم حالياً لتخفيض انبعاث غاز ثنائي أكسيد الكبريت من غازات عوادم السيارات مرشحاتٌ أسطوانية تركب على العادم (L'échappement) (Exhaust) من شأنها امتزاز الغازات الملوثة امتزازاً فيزيائياً وامتزازاً كيميائياً.

القســـــم العملي

1. تحديد تركيز الغازات الحمضية في الهواء:

يعتمد مبدأ التجربة على قرقرة الهواء داخل محلولٍ قلويٍ معلوم التركيز. يمتص هذا المحلـــول القلـــوي الغازات الحمضية الموجودة في الهواء، وتحدث بذلك عملية تعديل.

يعاير المحلول القلوي بعد عملية الامتصاص، ويُعين عدد مكافئات الغازات الحمضية من الفارق بـــين عدد مكافئات المحلول القلوي قبل وبعد عملية القرقرة.

1.1. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

- (1000ml) من محلول ماءات الصوديوم (0.1N).
- (100ml) من محلول حمض كلور الماء المقيس (0.1N).

1.. خطوات العمل:

- يُقيّس محلول ماءات الصوديوم المحضّر.
- يُوضع (300ml) من محلول ماءات الصوديوم في وعاء القرقرة الموجود في الوحدة المبينـــة في /الشكل 1-6/.
- يُشغّل حراقٌ مجاورٌ للوحدة يعمل على المازوت.
- تُشغّل الوحدة لتسحب المضخة الهواء المحيط وتمرره على المحلول القلوي وذلك لمدة نصف ساعة.
- يعاير المحلول القلوي بعد عملية القرقرة وتحسب كمية الغازات الحمضية في الهواء.

2. معالجة انبعاثات الغازات الحمضية في الهواء:

يعتمد مبدأ التجربة على تمرير الهواء على برج امتزازٍ فحمي قبل قرقرته داخل محلولٍ قلـــويٍ معلـــوم التركيز. يمتص هذا المحلول القلوي الغازات الحمضية المتبقية بعد عملية الامتزاز، وتحـــدث بـــذلك عمليـــة تعديل.

يعاير المحلول القلوي بعد عملية الامتصاص، ويُطرح تركيز القلوي المتبقي من التركيز الأولي لنحصـــل على عدد مكافئات الغازات الحمضية المتبقية.

1.2. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

- (500ml) من محلول ماءات الصوديوم (0.1N).
- (100ml) من محلول حمض كلور الماء (0.1N).
- فحم فعال منشّط.

2.2. خطوات العمل:

- يُقيّس محلول ماءات الصوديوم المحضّر.
- يُوضع (300ml) من محلول ماءات الصوديوم في وعاء القرقرة الموجود في الوحدة المبينة بالشكل.
- تُوضع كميةٌ مناسبةٌ من الفحم الفعّال في برج الامتزاز.
- يُشغّل حراقٌ مجاورٌ للوحدة يعمل على المازوت.
- تُشغّل الوحدة لتسحب المضخة الهواء المحيط وتمرره على برج الامتزاز ومنه إلى المحلول القلوي وذلك لمدة نصف ساعة.
- يعاير المحلول القلوي بعد عملية القرقرة وتحسب كمية الغازات الحمضية المتبقية بعد المعالجة.

3. تحديد السعة المؤكسدة للهواء:

يُعبّر عن السعة المؤكسدة للهواء بكمية الأوزون أو البيروكسيدات الموجودة فيه، ويمكن أن نعيدها كلها إلى الأوزون الذي يعين تركيزه في الهواء بامتصاصه في محلولٍ من يوديد البوتاسيوم معلوم التركيز ثم معايرة اليود المتحرر حسب التفاعل:

$$O_3 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow O_2 + I_2 + H_2O$$

1.3. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

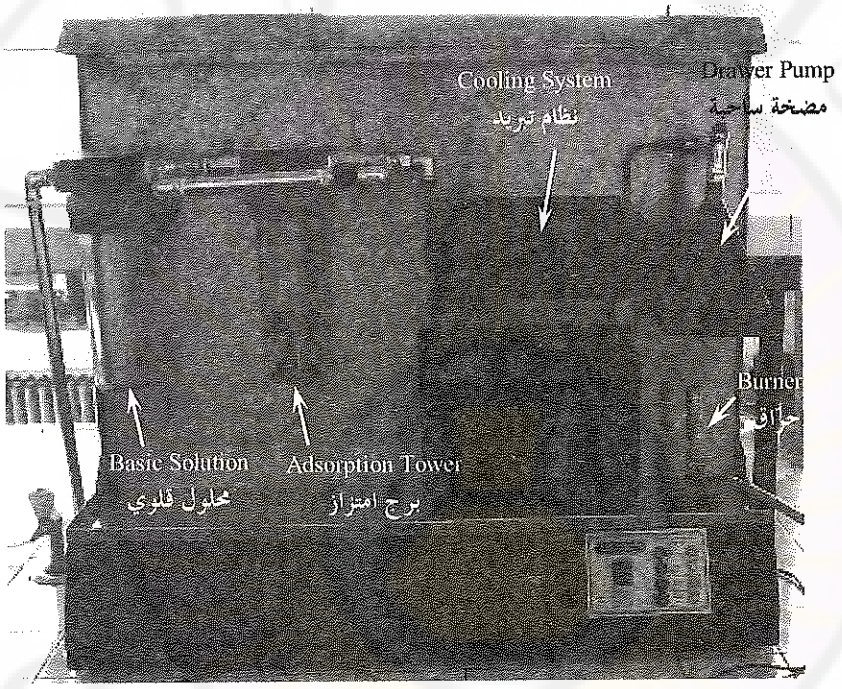
- (100ml) من محلول يوديد البوتاسيوم: يُحل مقدار (10gr) من يوديد البوتاسيوم مع (2gr) من Na_2HPO_4 و (0.3gr) من KH_2PO_4 ويكمل الحجم إلى (100ml) بواسطة الماء المقطر.
- (100ml) من محلول تيوسلفات الصوديوم ($2x10^{-4}M$).
- (100ml) من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم ($12x10^{-4}N$).
- حمض الخل المركز.
- حمض الكبريت المركز.
- مشعر مطبوخ النشاء.

2.3. خطوات العمل:

- يُقيّس محلول تيوسلفات الصوديوم المحضّر.
- يُعاير محلول اليود إذا كان ملوناً قليلاً قبل إجراء التجربة.

- يُوضع حجم معلوم من محلول يوديد البوتاسيوم في وعاء القرقرة بمعزلٍ عن الضوء.
- تُشغّل الوحدة لتسحب المضخة الهواء المحيط وتمرره على محلول يوديد البوتاسيوم وذلك لمدة نصف ساعة.
- يعاير المحلول بعد عملية القرقرة بواسطة محلول تيوسلفات الصوديوم وتحسب كمية الأوزون في الهواء.

يبين /الشكل 1-7/ الجهاز المستخدم في التجارب السابقة.



الشكل 1-7

أسماء المحللين:	التاريخ:
تحديد تركيز الغازات الحمضية في الهواء	
تركيز المحلول القلوي قبل القرقرة	
تركيز المحلول القلوي بعد القرقرة	
حجم الهواء الداخل إلى الوحدة	
كمية الغازات الحمضية في الهواء	
معالجة انبعاثات الغازات الحمضية في الهواء	
تركيز المحلول القلوي قبل القرقرة	
تركيز المحلول القلوي بعد القرقرة	
حجم الهواء الداخل إلى الوحدة	
كمية الغازات الحمضية المتبقية بعد المعالجة	
النسبة المئوية لإزالة الغازات الحمضية من تيار الهواء الداخل	
تحديد الســـــعة المؤكســـــدة للهواء	
تركيز محلول تيوسلفات الصوديوم المحضّر	
تركيز اليود المتحرر بعد عملية القرقرة	
حجم الهواء الداخل إلى الوحدة	
كمية الأوزون في الهواء	

Damascus University

دراسة انبعاث الملوثات الغازية في الهواء (2)
تحديد تركيز غازات أكاسيد الآزوت في الهواء وطرائق معالجتها

Air pollutant emissions (2): Determination of nitrogen oxides in air & their treatment methods

Les émissions polluantes en air (2): La détermination des oxydes d'azote en l'air et leurs méthodes du traitement

---

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction):

أكاسيد الآزوت NOx مصطلحٌ عام لمجموعة غازاتٍ شديدة التفاعلية، تحوي كلٌ منها آزوت وأكسجين بنسبٍ مختلفة. تتشكل عند احتراق الوقود بدرجات حرارةٍ مرتفعة، ونذكر من مصادر انبعاثاتها الرئيسية: محركات المركبات، المرافق الكهربائية، عمليات حرق الوقود في المجالات الصناعية والاقتصادية والمدنية، كما يمكن أن تتشكل أكاسيد الآزوت طبيعياً.

تسبب أكاسيد الآزوت مجالاً واسعاً من الآثار السلبية في الصحة والبيئة بسبب المجال الواسع من المركبات والمشتقات المختلفة التي تضمّها هذه العائلة والتي تتضمن ثنائي أكسيد الآزوت، حمض الآزوت، أكسيد الآزوت، النترات وأكسيد الآزوتي.

2. الآثار الصحية والبيئية لأكاسيد الآزوت (Health & environmental impacts of nitrogen oxides):

- الضباب الدخاني (Smog): يتشكل عند تفاعل أكاسيد الآزوت مع المركبات العضوية الطيارة VOCs بوجود ضوء الشمس. يسبب هذا الضباب مشاكل تنفسيةً حادة.

- المطر الحمضي (Acid rain) (La pluie acide): تتفاعل أكاسيد الآزوت مع المركبات الأخرى في الهواء لتشكيل حمض الآزوت الذي يسقط إلى الأرض على شكل أمطار، ضباب، ثلوج أو دقائق جافة.
- الدقائق (Particles) (Les particules): تتفاعل أكاسيد الآزوت مع الأمونيا، الرطوبة والمركبات الأخرى في الهواء لتشكيل دقائق بأبعادٍ صغيرة تؤثر في الأجهزة التنفسية.
- تدهور نوعية المياه (Water quality deterioration) (La détérioration de la qualité de l'eau): تؤثر الحمولة الزائدة من الآزوت الموجودة في المسطحات المائية في التوازن الكيميائي للعناصر المغذية المستهلكة من قبل النباتات والحيوانات المائية، فيمكن أن تسبب ظاهرة الإثراء الغذائي التي تسبب بدورها استنزاف الأكسجين من الماء.
- الدفيئة الكونية (Global warming) (L'effet de serre): يندرج أحد أعضاء هذه العائلة وهو أكسيد الآزوتي، بين غازات البيت الزجاجي التي تسبب ارتفاع درجة حرارة الأرض وارتفاع مستوى البحار.
- مواد كيميائية سامة (Toxic chemicals) (Substances chimiques toxiques): تتفاعل أكاسيد الآزوت في الهواء بسرعةٍ مع المواد الكيميائية العضوية وحتى مع الأوزون لتشكّل مجالاً واسعاً من المنتجات السامة مثل جذور النترات، النتروزامين و مركبات النترو الحلقية العطرية Nitroarenes.
- ضعف الرؤية (Visibility impairment) (La détérioration de visibilité): يمكن لدقائق النترات المعلّقة ولثنائي أكسيد الآزوت منع نفاذ الضوء في المناطق الحضرية مسببين ظاهرة الضبابية التي تحد من الرؤية.

3. قياس كمية الملوثات الغازية (Measurement of air pollutants) (Le mesurage de polluants de l'air):

تُجرى قياساتٌ دوريةٌ لكميات الملوثات الغازية بقصد إحداثٍ تحسيناتٍ في نوعية الهواء، كما توضع معايير جديدة وتطوّر طرائق اختبار حديثة بحيث يمكن تطوير القوانين الخاصة بتلوث الهواء وفرضها في المجتمع لتطبيقها.

يُعرّف عامل الانبعاث (Emission factor) (Le facteur de l'émission) بأنه العلاقة بين كمية الانبعاثات الناتجة وبين النشاط الصادرة عنه. تُستعمل عوامل الانبعاث للتنبؤ بمستويات الانبعاثات لعدة صناعاتٍ مختلفة.

ويُقصد بعمليات جرد الانبعاثات (Emission inventories) (L'inventaire de l'émission) بأنها كميات الملوثات المقاسة خلال مدةٍ زمنية. يمكن أن تُقارَن عمليات جرد الانبعاثات بمستويات الملوثات في الهواء في منطقةٍ ما لتحديد فيما إذا كانت الانبعاثات الزائدة تخفض من نوعية الهواء.

4. أكاسيد الآزوت بوصفها ملوثاً صناعياً وبعض طرائق تخفيضها:

تنتج أكاسيد الآزوت، كما ذكر سابقاً، عند احتراق المشتقات النفطية بالهواء وبوجود لهبٍ حار، حيث يتحد في درجات الحرارة المرتفعة (1570K) كلٌ من الآزوت والأكسجين الموجودين في الهواء لتشكيل غاز أكسيد الآزوت الذي يتأكسد بأكسجين الهواء مرةً أخرى لتشكيل غاز ثنائي أكسيد الآزوت.

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO \qquad NO + 1/2\, O_2 \rightarrow NO_2$$

لما كان التفاعل الأول ماصاً للحرارة، فيمكن أن تتفكك أكاسيد الآزوت مشكلةً الآزوت والأكسجين لدى تبريد الغازات المتشكلة.

نورد فيما يلي بعض الطرائق المتّبعة عالمياً في تخفيض نسبة انبعاثات أكاسيد الآزوت الناتجة عن الصناعة:

1.4. يمكن التقليل من تشكل أكاسيد الآزوت في غرف الاحتراق من خلال تخفيض درجة حرارة اللهب.

2.4. يمكن التخفيف من انبعاث هذه الأكاسيد بإجراء عمليات الاحتراق على مرحلتين:

- المرحلة الأولى: مرحلة الحرارة العالية، ويُحذّر من توافر الأكسجين بتراكيز عالية للحد من تفاعله مع الآزوت.
- المرحلة الثانية: تزويد المنظومة بزيادةٍ من الأكسجين لإتمام الاحتراق في درجات حرارةٍ منخفضة.

3.4. الإرجاع الانتقائي الحفزي لأكاسيد الآزوت:

تعتمد هذه التقانات على تحويل أكسيد الآزوت غير الحلول في الماء وثنائي أكسيد الآزوت في التيار الغازي إلى غاز الآزوت وبخار ماء باستخدام الأمونياك.

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

يكون من الممكن عند استخدام حفازٍ معين تخفيض درجة حرارة حدوث هذا التفاعل الإرجاعي من 900°C إلى المجال ما بين (180 - 450°C) وباستخدام زيادةٍ طفيفةٍ من الأمونيا.

يحدث تفاعلٌ ثانويٌ غير مرغوب هو أكسدة الأمونيا بالأكسجين حسب التفاعل التالي.

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

3.4. طريقة SNOX لتخفيض انبعاثات أكاسيد الآزوت والكبريت من الغازات العادمة الصناعية:

طُوّرت هذه الطريقة في معملٍ للصناعات التعدينية في مدينة Essen الألمانية عام 1987 باستخدام مراحل متعددة:

- المرحلة الأولى: إزالة الغبار من الغاز العادم باستخدام فلاتر خاصة.
- المرحلة الثانية: امتزاز غاز ثنائي أكسيد الكبريت على الفحم الفعال، ثم يُحوّل إلى حمض كبريت في مجال درجات حرارةٍ يتراوح بين (80-150°C)، ويُحفظ الحمض الناتج في مسامات نظام الفحم الفعال. تتجاوز نسبة فصل غاز ثنائي أكسيد الكبريت بهذه الطريقة (85%).

$$SO_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

- المرحلة الثالثة: تُمزَج الأمونيا مع الغاز العادم لتجري عملية إرجاع أكاسيد الآزوت الانتقائية الحفزية المذكورة سابقاً والتي تُرجَع فيها هذه الأكاسيد إلى الآزوت، بالإضافة إلى تحويل الباقي من غاز ثنائي أكسيد الكبريت حسب التفاعل التالي:

$$SO_2 + 2NH_3 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

- مرحلة تنشيط الفحم الفعّال: ينشط الفحم الفعال حرارياً بدرجات حرارةٍ تبلغ (300°C)، فيتولّد عندئذٍ تيارٌ غنيٌ بأكاسيد الكبريت يستخدم لإنتاج حمض الكبريت أو ثنائي أكسيد الكبريت السائل.

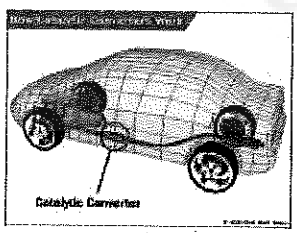
5. أكاسيد الآزوت بوصفها ملوثاً منبعثاً عن وسائط النقل، وبعض طرائق تخفيضها:

1.5. تركيب غازات عوادم محركات السيارات والعوامل المؤثرة فيه:

نتيجة أزمنة التفاعل القصيرة في محركات المركبات التي تتراوح بين (10ms) حتى أصغر من (1ms)، لا يقتصر محتوى الغازات العادمة الناتجة عن محركات الغازولين والديزل فقط على أحادي وثنائي أكسيد الكربون، بل أيضاً على هيدروكربونات غير محترقة، أكاسيد آزوت، رصاص (خصوصاً عن محركات الغازولين)، دقائق معلقة ومركبات كبريتية (خصوصاً عن محركات الديزل).

يمكن أن نُجمل مكونات الغاز العادم بالمواد التالية: ثنائي أكسيد الكربون، أحادي أكسيد الكربون (عن محركات الغازولين خصوصاً)، هيدروكربونات أليفاتية وعطرية (VOC)، أكاسيد آزوت، دقائق معلّقة، ثنائي أكسيد الكبريت، هيدروجين، الدهيدات مختلفة، كيتونات متنوعة، بالإضافة إلى آثارٍ من الأمينات والفينولات والأمونيا و HCN.

يتأثر تركيب الغاز العادم بعدة عوامل منها: نوعية الوقود نفسه ومحتواه من المركّبات المختلفة، كمّية ونوعية الإضافات المضافة إلى الوقود، نسبة الهواء الداخل إلى غرفة الاحتراق، بالإضافة إلى العوامل المتعلقة بالمحرك من نظام الاشتعال فيه حتى بنية المحّرك وطريقة التشغيل.



الشكل 1-7

2.5. طريقة لتخفيض بعض الملوثات المنبعثة عن عادم محركات السيارات:

يُعد استخدام المحوّلات الحفزية (Catalytic converter) (Le

(convertisseur catalytique) الطريقة الأكثر فعاليةً في تخفيض التلوث الناتج عن غازات عوادم السيارات.

تُجهّز السيارات الحديثة اليوم بمحولاتٍ حفزيةٍ ثلاثية الاتجاه (Three-way) كما يبين / الشكل 1-8/، وتعود هذه التسمية إلى الانبعاثات الثلاث التي يمكن أن تخفضها وهي أحادي أكسيد الكربون، المركبات العضوية الطيارة وأكاسيد الآزوت.



الشكل 2-8

يتألف المحول الحفزي من نظامٍ مدمجٍ يستخدم نوعين مختلفين من الحفازات: حفاز إرجاع، وحفاز أكسدة /الشكل 2-8/.

يتضمن النوعان السابقان بنيةً سيراميكية مطليةً بحفازٍ معدني يكون عادةً من البلاتين، الروديوم و/أو البلاديوم، وتطلى هذه الحفازات بطبقةٍ متوسطةٍ بغية إيجاد بنيةٍ لها أكبر مساحةٍ سطحيةٍ ممكنة /الشكل 3-8/.

يجب أن يكون الوقود المستخدم عند المعالجة بالمحولات الحفزية خالٍ من الرصاص، لأنه يمكن للرصاص أن يُتلف سطح المحوّل ويسمّم الحفازات.

1.2.5. حفاز الإرجاع:

هو المرحلة الأولى في المحوّل الحفزي. يستخدم البلاتين والروديوم للمساعدة في إرجاع انبعاثات أكاسيد الآزوت إلى الآزوت الجزيئي والأكسجين، وذلك بوجود المركبات الهيدروكربونية غير المحترقة وأحادي أكسيد الكربون والهيدروجين كمواد مرجعة.

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$

2.2.5. حفاز الأكسدة:

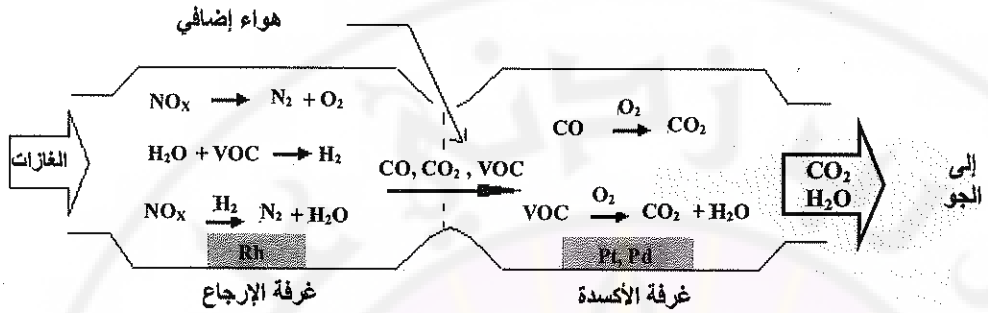
هو المرحلة الثانية من المحوّل الحفزي، تُخفّض فيها نسبة المركّبات الهيدروكربونية غير المحترقة وأحادي أكسيد الكربون بأكسدتها فوق وسيطٍ من البلاتين والبلاديوم بواسطة الأكسجين الموجود في تيار الغاز العادم.

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

3.2.5. نظام التحكم:

المرحلة الثالثة في المحوّل الحفزي هي نظام التحكم الذي يراقب تيار الغاز العادم، ويستخدم هذه المعلومات لضبط نظام حقن الوقود. يوجد حساسٌ للأكسجين موضوعٌ في أعلى المحوّل الحفزي، يكون أقرب للمحرّك منه للمحوّل. يعطي هذا الحساس معلوماتٍ عن محتوى الأكسجين في الغاز العادم إلى

كومبيوتر المحرّك. يمكن لكومبيوتر المحرّك زيادة أو إنقاص الأكسجين في تيار الغاز العادم الداخل إلى المحوّل بتعديل نسبة الهواء إلى الوقود.



الشكل 3-8

يبين /الجدول 1-8 مقارنةً لتركيب تيار الغازات العادم قبل وبعد المعالجة بالمحوّل الحفزي.

	محركات الغازولين 1.8 liter			محركات الديزيل (حقن مباشر) 1.9 liter			
	الانبعاثات (غ لكل كيلومتر)			الانبعاثات (غ لكل كيلومتر)			
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	الدقائق
دون محول	5.99	1.67	1.04	1.20	0.38	0.54	0.07
مع محول	0.61	0.07	0.04	0.17	0.05	0.42	0.04

الجدول 1-8

القســـــم العملي

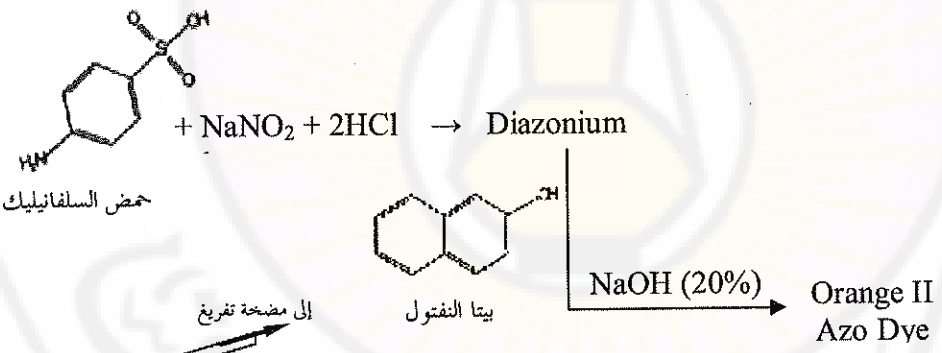
1. خطـــــوات العمل:

يعتمد مبدأ هذه التجربة على تقدير كميات ثنائي أكسيد الآزوت الناتجة عن احتراق المشتقات النفطية المختلفة باستخدام طريقةٍ حساسةٍ تعتمد على امتصاص غاز ثنائي أكسيد الآزوت المتشكل عـــن عمليـــة الاحتراق في محلولٍ من حمض السلفانيليك ثم إضافته إلى محلول مظهر في وسطٍ قلوي ليتشكل صـــباغ آزو. يمكن بهذه الطريقة قياس تراكيز تتراوح بين (0.005 - 5 ppm) من ثنائي أكسيد الآزوت في الجو.

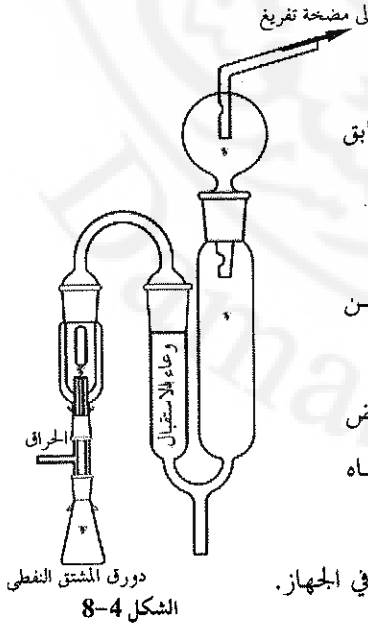
2. خطـــــوات العمل:

1.2. تحديد تراكيز ثنائي أكسيد الآزوت المنبعثة:

- تُحسب كميات المواد اللازمة من معادلة التفاعل أدناه لتحضير (500ml) من محلول صباغ آزو أولي (صباغ Orange II الحمضي) تركيزه ($1x10^{-3}$ mol/l)، ويضبط pH هذا المحلول على القيمة (9).



- تقاس امتصاصيات سلسلةٍ عياريةٍ محضرةٍ من المحلول الصباغي الســـابق عند λ_{max}.
- يُستخدم الجهاز المبين في /الشكل 4-8/.
- يُوضع في الدورق المهيأ لاستيعاب المشتق النفطي كمية مناســـبة مـــن مشتقٍ نفطيٍ معين.
- يُوضع في وعاء الاستقبال نفس كميات حمض الســـلفانيليك وحمـــض كلور الماء المستخدمة عند تحضير محلول الصباغ الأولي مـــع الانتبـــاه لتبريد وعاء الاستقبال.
- تشعل فتيلة الحراق المغمورة في المشتق النفطي ثم يركب هذا الدورق في الجهاز.



الشكل 4-8

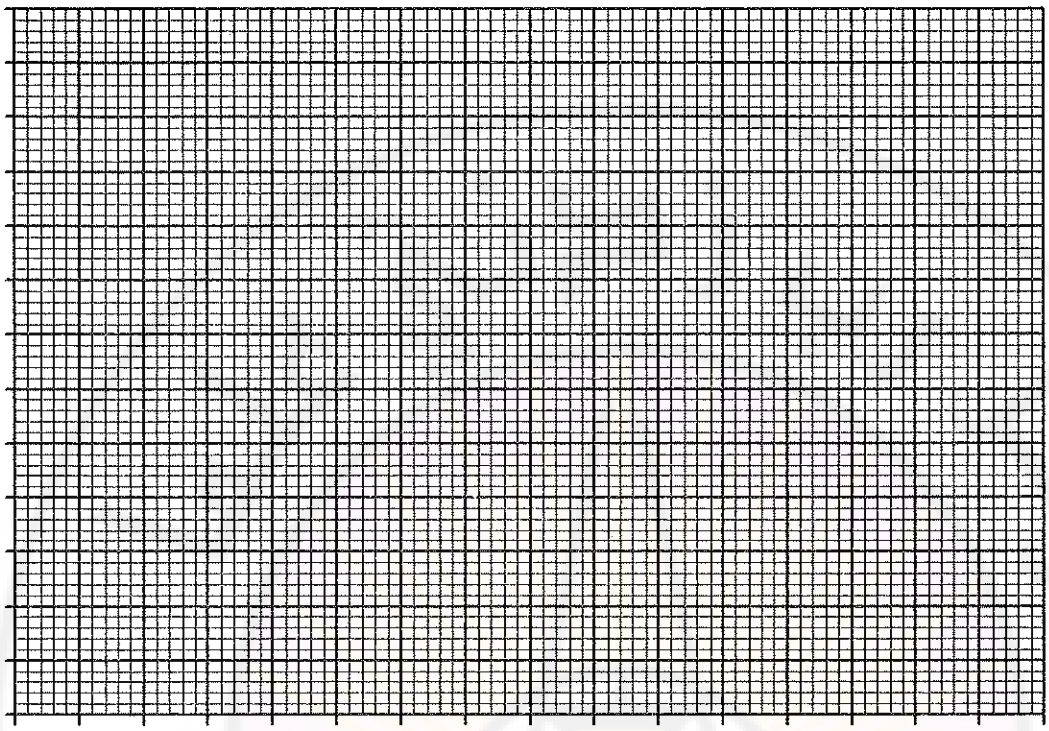
- تُشغّل المضخة الهوائية لقرقرة الغازات الناتجة عن الاحتراق المتولّد في وعاء الاستقبال.
- تستمر عملية القرقرة لمدة 25 min.
- يجهز محلول المظهر باستخدام نفس الكميات من المظهر وماءات الصوديوم المستخدمة عند تحضير محلول الصباغ الأولي ويحفظ مبرداً.
- بعد انتهاء المدة الزمنية لعملية القرقرة، يضاف محلول وعاء الاستقبال إلى محلول المظهر المبرد على دفعات،ثم يضبط الـ pH على القيمة (9) وبمدد لحجمٍ ثابت، ثم تُحدد كمية ثنائي أكسيد الآزوت المنبعثة في الهواء الناتج.

2.2. تخفيض تراكيز غازات أكاسيد الآزوت المنبعثة:

تُكرّر نفس الخطوات السابقة من حيث كميات المواد المستخدمة والمدة الزمنية، ولكن تُركّب وحدةٌ لقرقرة ثنائي أكسيد الآزوت المتشكل في محلولٍ (10%) من الماء الأكسجيني المحمّض بحمض الكبريت بتركيز معلوم، ثم يُحدد تركيز حمض الآزوت المتشكل في هذه الوحدة.

أسماء المحللين:		التاريخ:
السلسلة العيارية	التركيز	الامتصاصية
1		
2		
3		
4		
5		
تحديد تراكيز ثنائي أكسيد الآزوت المنبعثة		
حجم الهواء الداخل		
امتصاصية المحلول المتشكل		
تركيز ثنائي أكسيد الآزوت المنبعث		
تخفيض تراكيز غازات أكاسيد الآزوت المنبعثة		
حجم الهواء الداخل		
امتصاصية المحلول المتشكل		
تركيز ثنائي أكسيد الآزوت المتبقي		
تركيز حمض الآزوت المتشكل		
النسبة المئوية لتخفيض غاز ثنائي أكسيد الآزوت		

تمثيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها




وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الباب الرابع

كيميـاء التربة

CHEMISTRY OF SOIL

LA CHIMIE DU SOL

Damascus University


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

دراسة كيمياء التربة

Chemistry of Soil
La chimie du Sol

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction):

إن مهمة التحليل الكيميائي للتربة هي الحصول على معطياتٍ ومعلوماتٍ يمكن أن تستعمل في أثناء حل المشاكل النظرية والعملية خاصةً في مجال الزراعة والبناء.

تختلف أنواع التربة بتركيبها وخواصها والأهداف المتوخاة من دراستها، ولذلك تختلف الطرائق المعتمدة لهذا الغرض، وتعد التربة من وجهة نظر الكثير من العاملين في حقل الكيمياء من أصعب الأوساط من الناحية الكيميائية لما فيها من تعقيدات.

2. تعريف التربة (La définition du Sol) (Definition of Soil):

وضع العالم Vagler أوسع تعريفٍ للتربة والذي ينص على أنها "الطبقة السطحية من القشرة الأرضية الناجمة عن تفتت الصخور أو انحلالها، أو عن مواد عضويةٍ متحللة، أو عن كليهما معاً، وتكون صالحةً كيميائياً وفيزيائياً لنمو النباتات ومدّها بالعناصر الغذائية الضرورية، وهي في حالة تحللٍ مستمر تبعاً لتأثير العوامل المختلفة عليها".

3. مكونات التربة (Les composants du Sol) (Soil components):

لا تعد التربة مادةً واحدةً متجانسة، بل تتألف من مجموعة موادٍ يساهم كلٌ منها في إعطاء هذا النظام المعقد صفاته وخواصه، وتقسم مكونات التربة إلى ثلاثة أقسامٍ يوجد فيما بينها توازنٌ ديناميكي وهي:

1.3. الطور الصلب: الذي يقسم بدوره إلى:

1.1.3. مركبات التربة اللاعضوية:

تنتج هذه المواد من بقايا الصخور الأصلية وتتألف من رمالٍ مختلفة الأقطار، وطين وأملاح، وتقسم الأملاح البسيطة حسب درجة انحلالها إلى أملاحٍ سهلة الانحلال، متوسطة الانحلال، وصعبة الانحلال. قد تسبب الأملاح المنحلة في الماء أضراراً مختلفةً على النباتات حسب نوعها وكميتها في التربة.

1.1.3. مركبات التربة العضوية:

تؤدي مركبات التربة العضوية دوراً مهماً في التفاعلات الكيميائية، كما أنها تحسّن الخواص الفيزيائية والكيميائية والحيوية للتربة، وتساعد في حفظ مائها.

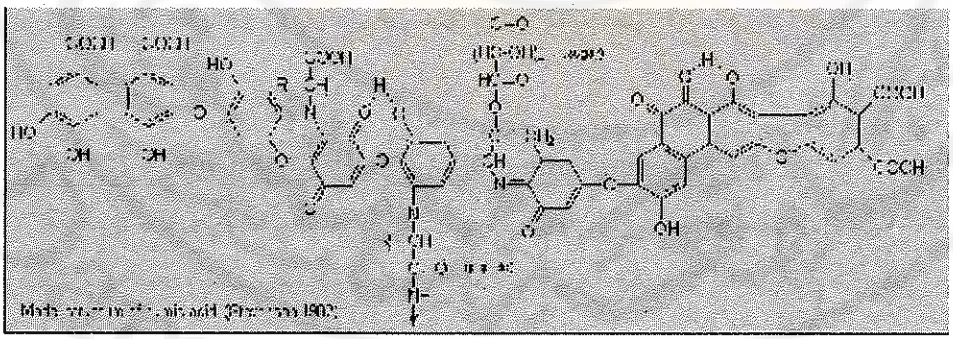
من المركبات العضوية الموجودة في التربة: السكاكر، البروتينات، الحموض الأمينية، الدسم، الشموع وبعض الحموض العضوية منخفضة الوزن الجزيئي.

كما يوجد في التربة مواد عضوية أكثر تعقيداً تسمى المركبات الدبالية المكونة من بقايا النباتات والحيوانات التي تحللت بفعل الأحياء الدقيقة في التربة وتحولت إلى خليطٍ معقدٍ يطلق عليه اسم الدبال (Humus).

يُعرّف الدبال بأنه المنتج النهائي لتحلل المواد العضوية في التربة بفعل الأحياء الدقيقة، ويعد مادةً معقدةً عديمة الفناء لها مساحةٌ سطحية كبيرة بالنسبة لحجمها، وتملك مراكز فينولية وكربوكسيلية مشحونة بشحنٍ سالبة.

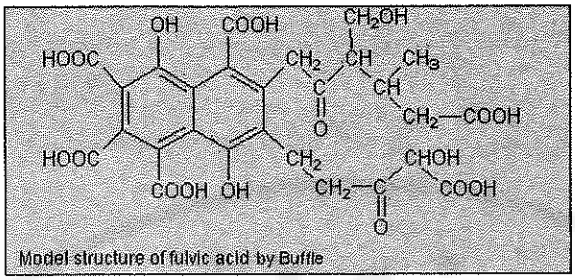
تقسم المركبات الدبالية وفق ذوبانها إلى ثلاث قطفات:

- حموض الهوميك (Humic acids): وهي قطفة المركبات الدبالية غير المنحلة في الماء في ظروفٍ حمضية (pH <2) ولكنها منحلة في أوساطٍ ذات قيم pH أعلى. يمكن أن تستخلص هذه الحموض من التربة بعدة كواشف (مثل ماءات الصوديوم)، وتعد المكونات الأكثر استخلاصاً من التربة من بين المركبات الدبالية الموجودة فيها. يتراوح لون هذه الحموض بين البني القاتم والأسود /الشكل 1-9/.



الشكل 1-9

- حموض الفولفيك (Fulvic acids): وهي قطفة المركبات الدبالية المنحلة في الماء في جميع قيم الـ pH، والتي تمتلك العديد من الزمر الحمضية وتبقى في المحلول بعد إزالة حموض الهوميك بالتحميض. يتراوح لون هذه الحموض بين الأصفر والأصفر المائل إلى البني /الشكل 2-9/.



الشكل 2-9

- الهومين (Humin): وهو قطفة المركبات الدبالية غير القابلة للانحلال في الماء في جميع قيم الـ pH، والذي يمتلك وزناً جزيئياً مرتفعاً. يكون لون الهومين أسوداً قاتماً.

2.3. الطور السائل:

يحل الماء في أثناء مروره في الأرض جزءاً من المواد القابلة للانحلال، ويعرف حينئذٍ بالمحلول الأرضي الذي يعتبر المصدر الرئيسي لغذاء النباتات.

3.3. الطور الغازي:

يتمثّل بالهواء الأرضي، وتنبع أهميته من أن جذور النباتات وكذلك الأحياء الأرضية تحتاجه للتنفس.

4. التبادل الشاردي للتربة (Ion exchange of soil) (L'échange d'ion du sol):

هو التبادل بين الشوارد الموجبة في المحلول وبين الشوارد الموجبة الأخرى الموجودة على سطح أي مادةٍ مشحونةٍ بشحنٍ سالبة مثل الطين (Clay) (L'argile) والدبال (Humus) في التربة.

يتأثر التبادل الشاردي بالعاملين التاليين:

- قوة امتزاز الطين أو الدبال للشوارد والتي تتغير كما يلي:

$$Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}=NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}$$

- تركيز الكاتيونات النسبي في محلول التربة.

5. السعة التبادلية الكاتيونية CEC (Cation exchange capacity) (La capacité d'échange cationique):

هي كمية الكاتيونات التي يمكن أن تُحتجز من قبل الشحن السالبة في وزنٍ معطى من التربة، وهي تُعبّر عن قابلية التربة لاحتجاز العناصر المغذية ومنع ارتشاحها أبعد من الجذور، وبالتالي، كلما كبرت قيمة السعة التبادلية الكاتيونية للتربة كلما كانت أكثر خصوبة، وتتأثر قيمتها بالـ pH، فهي تزيد بازدياد قيم pH التربة.

يمكن أن تحتجز التربة العديد من الكاتيونات، منها العناصر المغذية للنبات (NH_4^{+}, K^{+}, Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++})، المبيدات (مثل Paraqust) أو المعادن الثقيلة السامة (Ni^{++}, Hg^{++}, Pb^{++}, Cr^{3+}, Cd^{++}).

يُعبّر عن السعة التبادلية الكاتيونية بواحدات ($cmol_c/kg$) أو ($meq_c/100mg$).

6. السعة التبادلية الأنيونية AEC (Anion exchange capacity) La capacité d'échange anionique):

هي كمية الأنيونات القابلة للاستبدال، المحتجزة من قبل الشحنات الموجبة في وزنٍ معطى من التربة. تكون بعض الأنيونات جاهزةً للاستبدال إذا امتزت (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{--})، بينما تكون الأنيونات الأخرى أكثر امتزازاً بحيث تشكل رواسب ولا تقدر على القيام بعملية التبادل الأنيوني ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{--}). تتأثر قيمة AEC بالـ pH، فهي تتناقص بازدياد قيم pH التربة.

يُعبّر عن السعة التبادلية الأنيونية بواحدات ($cmol_a/kg$) أو ($meq_a/100mg$).

7. النسبة المئوية للإشباع القاعدي BS% (Percentage Base Saturation) Taux de saturation en base):

تُعبّر CEC كما رأينا عن مجموع جميع الكاتيونات القابلة للاستبدال سواءً كانت كاتيوناتٍ قاعدية (NH_4^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}) أو كاتيوناتٍ حمضية (Al^{3+}, H^+).

بينما يُعبر الإشباع القاعدي عن النسبة المئوية للسعة التبادلية الكاتيونية CEC المشغولة بالكاتيونات القاعدية فقط دون (Al^{3+}, H^+)، أي مجموع جميع الكاتيونات القاعدية القابلة للاستبدال.

$$\%BS = \frac{\text{Base}}{\text{CEC}} \times 100$$

تكون التربة منخفضة الـ BS% حمضيةً بشكلٍ عام، حيث تزداد قيم BS% بازدياد pH التربة.

8. النسبة المئوية للإشباع بأحد الكاتيونات:

هو النسبة التي يشكلها هذا الكاتيون ($cmol_c/kg$) من السعة التبادلية الكاتيونية.

$$\%Saturation = \frac{\text{Cation}}{\text{CEC}} \times 100$$

فمثلاً، إن النسبة المئوية للإشباع الهيدروجيني هي كمية شوارد الهيدروجين، بالنسبة للسعة التبادلية الكاتيونية، التي تشغل المواقع التبادلية، ويكون $HS\% + BS\% = 100\%$.

9. الحموضة والخصائص الموقية في التربة:

L'acidité et les propriétés tamponnées dans le sol) (Acidity & buffering properties in soil):

- الحموضة الفعالة (Effective acidity) (L'acidité effective): هي حموضة محلول التربة المقاسة بواسطة مقياس pH مؤلفٌ من مسرى مرجعي ومسرى زجاجي.

- الحموضة القابلة للاستبدال (Exchangeable acidity) (L'acidité échangeable): هي الحموضة الموجودة على سطوح الجسيمات في التربة والتي يمكن أن تستبدل بواسطة محلولٍ ملحي (1M KCl).
- الحموضة غير القابلة للاستبدال (Nonexchangeable acidity) (L'acidité noéchangeable): هي حموضة شوارد الهيدروجين والألمنيوم غير القابلة للاستبدال أو التي تستبدل ببطءٍ شديد بمحلولٍ ملحي.
- الحموضة العكوسة (Reverse acidity) (L'acidité inversée): هي كل الحموضة القابلة للمعايرة المرتبطة بالطور الصلب، وتساوي إلى مجموع الحموضة القابلة وغير القابلة للاستبدال، وتُمثّل السعة الموقية للتربة.

نجمل فيما يلي أهم المصادر التي تؤدي إلى حموضة التربة:

- استخدام الأسمدة الآزوتية الحاوية على الأمونيوم، حيث تنتج شوارد الهيدروجين خلال المرحلة الأولى من عملية النترتة لتحويل شوارد الأمونيوم إلى شوارد النتريت.
- أكسدة الكبريت العنصري (S) أو البيريت (FeS_2) لينتج حمض الكبريت.
- تحلل بقايا النباتات والمحسّنات العضوية المضافة إلى التربة لتنتج حموضاً عضوية وحمض الكربون.
- المطر الحامضي الحاوي مركباتٍ حمضية مثل حمضّ الكبريت.

تقي جسيمات التربة من تغيرات الـ pH الحاصلة نسبياً سواءً نتيجة العوامل الحمضية السابقة أم نتيجة عملية التكليس (Liming) (Le limage) التي تعدّل شوارد الهيدروجين وتخفض من الحموضة، حيث تحتوي جسيمات التربة حموضاً ضعيفة متوازنةً مع محلول التربة كما تبين المعادلات التالية:

$$Clay\text{-}Al(OH)_x^{n+} + H_2O \leftrightarrow Clay\text{-}Al(OH)_{x+1}^{+(n-1)} + H^+$$

$$Soil\text{-}OMCOOH \leftrightarrow Soil\text{-}OMCOO^- + H^+$$ (OM: Organic Matter [Matière Organique])

حيث ينزاح كلا التفاعلين السابقين نحو اليسار عند إضافة شوارد هيدروجين إلى التربة، لتكون النتيجة عدم انخفاض pH التربة بالمقدار الذي ينخفضه دون وجود هذا الفعل الوقائي فيها. ويحدث العكس عند إضافة مواد قلوية.

يمكن أن تُخفّض أملاح التربة من الـ pH بواسطة حمل الكاتيونات الحمضية القابلة للاستبدال (H^+, Al^{3+}) إلى محلول التربة وبواسطة تحرير شوارد الهيدروجين من مجموعات كربوكسيل المادة العضوية (OM) كما يبين التفاعلان التاليان الذي يتضمن كلاهما تبادلاً شاردياً.

$$Clay\text{-}Al(OH)^{2+} + Ca^{2+} \leftrightarrow Clay\text{-}Ca^{2+} + Al(OH)^{2+} \xleftrightarrow{H_2O} Al(OH)_2^+ + H^+$$

$$2OMCOOH + Ca^{2+} \leftrightarrow (OMCOO^-)_2Ca^{2+} + 2H^+$$

10. تفاعلات الأكسدة-إرجاع في التربة (Redox reactions in soil) Les réactions Redox (dans le sol):

إن العملية الأساسية في هذه التفاعلات هو استنفاذ أكسجين التربة وإرجاعها من قبل المستعمرات الجرثومية الهوائية، وذلك عندما تتوافر الشروط التالية التي تؤدي إلى إرجاع التربة:

- يجب أن تكون التربة بالقرب أو بحالة الإشباع بالماء.
- توافر المادة العضوية في التربة لتقوم المستعمرات الجرثومية الهوائية بتحليله (مصدر الكترونات).
- يجب أن تكون الحرارة كافيةً لتحقيق الفعالية الجرثومية.

يكون لبعض شوارد التربة حظٌ أوفر لدخولها في منظومة الأكسدة-إرجاع، حيث يبدي كلٌ من الأكسجين، النترات، المنغنيز، الحديد، الكبريتات، وثاني أكسيد الكربون خواص مستقبلة للالكترونات (تُرجع)، بينما تكون المواد العضوية معطياتٌ الكترونية خلال أكسدتها من قبل الجراثيم الهوائية إلى حموضٍ عضويةٍ وغاز ثاني أكسيد الكربون. تبين المعادلات التالية إرجاع المواد المذكورة سابقاً في التربة:

$$^{1}/_{2}O_{2(g)} + 2e + 2H^{+} \leftrightarrow H_2O$$

$$NO_3^{-} + 4e + 6H^{+} \leftrightarrow N_{2(g)} + 3H_2O$$

$$MnO_{2(s)} + 2e + 4H^{+} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + e + 3H^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$SO_4^{2-} + 12e + 10H^{+} \leftrightarrow H_2S_{(g)} + 4H_2O$$

$$CO_{2(g)} + 8e + 8H^{+} \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

يزداد pH التربة الحمضية عند وجودها ضمن بيئاتٍ إرجاعية ليصل إلى pH معتدل نتيجةً لاستهلاك شوارد الهيدروجين في تفاعلات الإرجاع السابقة، بينما ينخفض pH الترب القلوية إلى المعتدل بسبب تراكم CO_2 وترسّب الكربونات.

تؤثر العديد من العوامل في سرعة وحجم إرجاع التربة، فمثلاً تملك إضافة مادةٍ عضوية إلى التربة بالإضافة إلى قابلية تحلل هذه المادة أثراً كبيراً عندما تكون التربة رطبة.

11. تلوث التربة (Pollution of soil) (La pollution du sol):

يقصد بالتلوث، كل ما يدخله الإنسان بفعل نشاطاته إلى التربة من مواد تسيء إلى خواصها العامة، وتقسم الملوثات الكيميائية إلى عدة أقسام:

1.11. مكونات من أصل جوي:

مثل أكسيد الكبريت الناتج عن صناعة الإسمنت والبترول، أكاسيد الآزوت الناتجة عن صناعة الأسمدة الآزوتية، غاز الكلور والأمونيا، الديوكسينات الناتجة عن عمليات حرق النفايات، حيث تؤذي جميع هذه الملوثات الغطاء النباتي وتغير من خواص التربة الكيميائية.

2.11. مكونات من أصل مائي:

هي الملوثات الموجودة في مياه الري عند استخدام مياه الصرف الصحي، أو المياه العادمة الصناعية غير المعالجة في أغراض ري الأراضي.

3.11. المواد الكيميائية الزراعية (المبيدات) (Pesticides) (Les pesticides):

تؤثر جميع أنواع المبيدات في النشاط الحيوي في التربة، كما يزيد الاستخدام غير العقلاني للمبيدات من تلوث التربة حيث يرفع تراكيز مركبات الزئبق، DDT، الرصاص، الزرنيخ، الفوسفور، الكلور والنحاس وغيرها في التربة وفي الحاصلات الزراعية وخاصةً الخضار والفاكهة.

4.11. المحسنات الكيميائية الزراعية (الأسمدة) (Fertilizers) (Les engrais):

تضاف الأسمدة عضويةً كانت أم معدنية للتربة بهدف زيادة خصوبتها وتحسين إنتاجيتها. لا تعد الأسمدة مواداً ملوثةً للتربة إلا في حال استخدام كمياتٍ زائدةً من الأسمدة الحاوية على النترات، فجميع مكونات الأسمدة الأخرى تحمل شحناً موجبة وتمتز على غرويات التربة، أما شوارد النترات فتحمل شحنةً سالبة تمكّنها من التحرك بسرعةٍ باتجاه المياه الجوفية مسببةً تلوثها وخصوصاً أن أغلب أملاحها سهلة الانحلال بالماء.

تستخدم عادةً الأسمدة التالية: الآزوتية كنترات الأمونيوم واليوريا، الفوسفاتية مثل TSP $Ca(H_2PO_4)_2$، والأسمدة البوتاسية مثل K_2SO_4.

يمكن أن تضر الأسمدة بنظام التربة عندما تكون العناصر المغذية المعدنية موجودة أصلاً في التربة بصورةٍ قابلةٍ لإفادة النباتات وبتراكيز متوازنة، حيث تؤدي إضافة الأسمدة غير المدروسة وبشكلٍ عشوائي دون معرفة محتوى التربة من العناصر المغذية إلى الإخلال بالتوازن بين العناصر المغذية مما يؤدي إلى تدني الإنتاج بظاهرةٍ معاكسة.


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

القســـــم العملي

1. قياس pH التربة:

يُحدد pH التربة في مزيج تربة/ماء 1:1 (w/w). يُوزن (5gr) من التربة المجففة ويُضاف لها (5ml) من الماء متروع الشوارد. يُحرّك المزيج بشكلٍ جيد بواسطة قضيبٍ زجاجيٍ مسمط لمدة نصف ساعة.

يُترك المزيج للترقيد مدة ربع ساعة ثم يُحرّك من جديد. يُقاس الـ pH بواسطة جهاز pH ذي مسرى زجاجي ومسرى كالوميل مرجعي معاير مسبقاً عند المحاليل الموقية (pH=4, pH=7)، حيث يغمس مسرى الجهاز في هذا المزيج المعلّق.

2. تحديد محتوى المادة العضوية في التربة باستخدام الطريقة الرطبـــة (Modified Walkely-Black wet method):

1.2. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

- **محلول ثاني كرومات البوتاسيوم (1N).**
- **محلول ملح مور (0.5N):** يُحضّر في محلول (0.5M) من حمض الكبريت ويقيس بواســطة ثاني كرومات البوتاسيوم.
- **حمض الفوسفور المركز.**
- **محلول مشعر ثنائي فينيل الأمين:** يُحل (gr 0.5) من ثنائي فينيل الأمين في (100ml) مـــن حمض الكبريت المركز ثم يصب هذا المحلول فوق (20ml) من الماء المقطر. يحفظ هذا المحلول في عبوة زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق.

2.2. خطوات العمل:

- يُمزج حوالي (0.5gr) من التربة مع (40ml) من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم (1N)، ثم يضاف (20ml) من حمض الكبريت المركز.
- يُسخّن المزيج عند (120°C) لمدة (30min) باستخدام مكثّفٍ مرتد.
- يبرّد المزيج ثم يتمم حجمه إلى حوالي (100ml) بالماء المقطر.
- يؤخذ (20ml) من المزيج ويضاف (5ml) من حمض الفوسفور كعامل عزل وثلاث نقـــاط من محلول المشعر.
- يعاير المزيج بواسطة ملح مور (0.5N). عند بدء تغير اللون يضاف نقطتين إضـــافيتين مـــن محلول المشعر وتستمر المعايرة حتى انقلاب اللون من البنفسجي إلى الأخضر المزرق.

3.2. التعبير عن النتيجة:

- يمكن الحصول على كمية الكربون العضوي الكلي من العلاقة التالية (بعد استنتاجها ومع الأخذ بالحسبان عامل التصحيح 100/76):

Total Organic "C" $g.Kg^{-1}$ $= [3.9(N`.V` - N.V)]/m$

حيث: m كتلة عينة التربة، N نظامية ملح مور، V الحجم المستهلك من ملح مور لإتمام المعايرة،

$N`$ نظامية محلول ثاني كرومات المستخدم $V`$ حجم محلول ثاني كرومات المستخدم.

- يمكن الحصول على محتوى المادة العضوية الكلي في التربة من العلاقة التالية:

Total Organic "Matter" $g.Kg^{-1}$ = Total Organic "C" x 1.724

3. تحديد محتوى حمض الهوميك (Humic acid) في التربة:

- يُستخلص حمض الهوميك من التربة بغسلها ثلاث مراتٍ بواسطة محلول (1N) من ماءات الصوديوم.
- تُحمّض الرشاحة الناتجة حتى (pH<2) ليرسب حمض الهوميك.
- يُرشح الحمض الناتج، ويجفف ثم يوزن.

4. تحديد تركيز نتروجين النترات في التربة بطريقةٍ لونية:

1.4. المبدأ:

تتفاعل شاردة النترات مع حمض فينول ثنائي السلفون لتعطي لوناً أصفراً يمتص بشكلٍ أعظمي عند طول الموجة (410nm). يُزال تداخل الكلوريد بالترسيب. وتتداخل النتريت إيجابياً عندما يكون تركيزها أعلى من (0.2ppm).

يمكن بهذه الطريقة كشف (1µg) من نيتروجين النترات، ويمثل ذلك (0.01ppm) لـ (100ml) من العينة.

2.4. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

- **كاشف حمض فينول ثنائي السلفون:** يُحضّر بحل (25gr) من الفينول في (150ml) من حمض الكبريت المركز، ثم يُضاف (75ml) من حمض الكبريت المدخّن. يُحرّك جيداً، ويسخّن مدة ساعتين على حمامٍ مائيٍ حار.
- **محلول كبريتات الفضة:** يُحل (4.4gr) من كبريتات الفضة، الخالية من النترات، في ليتر من الماء المقطر.

- **محلول EDTA**: يُحضّر معجونٌ من (50gr) من $Na_2EDTA.2H_2O$ في (20ml) من الماء، ويُضاف (50ml) من ماءات الأمونيوم المركزة، ويُحرّك جيداً لإذابة المعجون.
- **محلول (1M) من ماءات الصوديوم.**
- **محلول ماءات الأمونيوم**: يُمدد (100ml) من ماءا ت الأمونوم المركزة إلى (250ml) بالماء المقطر.
- **محلول نترات عياري (1000mg N/L)**: تُحل الكمية المحسوبة من الملح في (100ml) من الماء المقطر.

3.4. خطوات العمل:

- **تحضير مستخلص التربة:**

يُحضّر بعملية خض (3gr) من التربة المجففة بالهواء في (30ml) من محلول (0.01M) كبريتات الكالسيوم لمدة (5min)، ثم يرشّح.

- **إزالة تداخل الكلوريد:**

يُعين تركيز شوارد الكلوريد في العينة. يُعالج (100ml) من العينة مع المقدار المكافئ من محلول كبريتات الفضة، ثم يُزال راسب كلوريد الفضة المتشكّل بالترشيح.

- **تعيين نترات عينة مجهولة:**

تُعدّل العينة الخالية من الكلوريد إلى نحو (pH=7) باستخدام ماءات الصوديوم الممددة. يُنقل المحلول إلى جفنة تبخير ويُبخّر المحول حتى الجفاف.

يُمزج الراسب المتشكّل مع (2ml) من كاشف حمض فينول ثنائي السلفون باستعمال قضيبٍ زجاجي للمساعدة على انحلال المادة الصلبة (يُسخّن على حمامٍ مائي إذا لزم الأمر).

يُمدد بإضافة (15ml) من الماء المقطّر، ثم يُضاف تدريجياً حجم من ماءات الأمونيوم إلى أن يتطوّر اللون ويصل إلى أقصى شدته. إذا تشكلت عوالق من الهيدروكسيد أذيبها بإضافة (5ml) من محلول EDTA مع التحريك (كبديل يمكن ترشيح العينة).

يُنقل المحلول الرائق إلى دورق معايرة (50ml) ويمدد لتمام الحجم بالماء المقطر. يُقرأ الامتصاص عند (410nm).

- **تجهيز السلسلة العيارية:**

يُبخّر (25ml) من محلول النترات العياري وتُتبع نفس خطوات الطريقة المذكورة أعلاه باستخدام نفس الكميات من الكواشف وبحذف خطوة ترسيب الكلوريد. ثم نمدد المحلول إلى (50ml) بالماء المقطر.

تُجهز السلسلة العيارية بأخذ عدة حجوم من المحلول السابق وتمديدها إلى (25ml) بالماء المقطر.

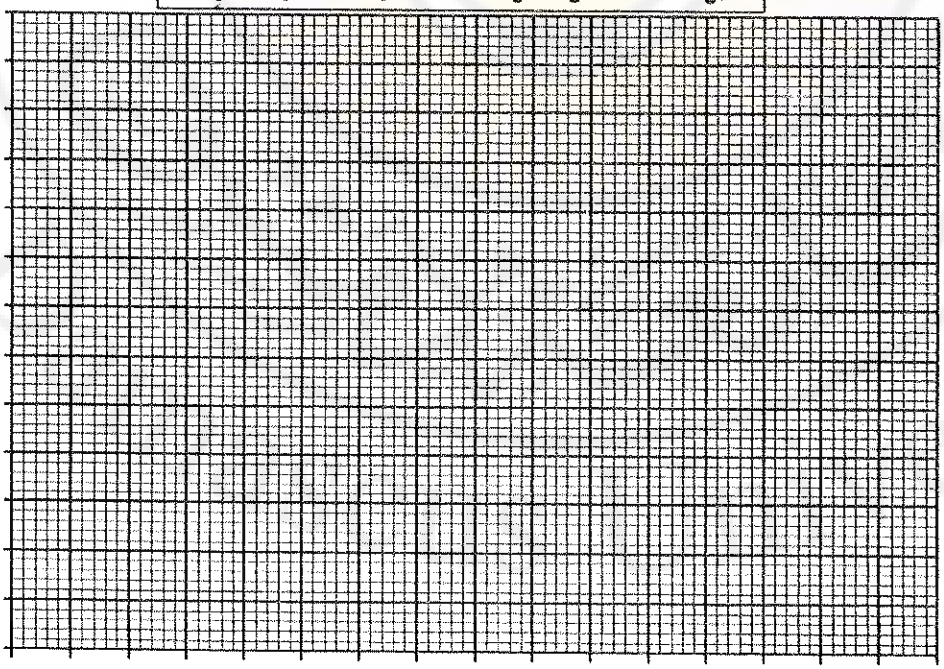
دراســـــــة كيمياء التربـــــة

أسماء المحللين:	التاريخ:
مكان الاعتيان:	تاريخ الاعتيان:

السلسلة العيارية	تـــــركيز ($N\text{-}NO_3$)	الامتصاصيـــــة
1		
2		
3		

	المعيـــــار	القيـــــمة	مواصفـــة التربـــة
1	pH		
2	Organic Matter		
3	Humic acid		
4	$N\text{-}NO_3$		

تمثيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



ملحـــق 1

جداولٌ تبيّن أهم العناصر المدروسة في التربة وتصنيفاتها

النيتروجين المتبقي في التربة على شكل نترات لتقييم إدارة النيتروجين	
تركيز NO_3^--N في التربة السطحية (ppm)	
منخفض	أقل من 10
متوسط	10 – 20
مرتفع	20 – 30
مفرط	أكبر من 30

الجدول 1-9

البوتاسيوم القابل للاستخلاص	
تركيز K (ppm)	
منخفض	أقل من 150
متوسط	150 – 250
مرتفع	250 – 800
مفرط	أكبر من 800

الجدول 2-9

الكالسيوم القابل للاستخلاص	
تركيز Ca (ppm)	
منخفض	أقل من 1000
متوسط	1000 – 2000
مرتفع	أكبر من 2000

الجدول 3-9

الكربيت على شكل كبريتات	
تركيز SO_4^{2-}-S (ppm)	
منخفض	أقل من 2
متوسط	2 – 10
كافٍ	أكبر من 10

الجدول 4-9

المغنزيوم القابل للاستخلاص	
تركيز Mg (ppm)	
منخفض	أقل من 60
متوسط	60 – 180
مرتفع	أكبر من 180

الجدول 5-9

البور حسب طريقة الاستخلاص بالماء الساخن	
تركيز B (ppm)	
منخفض	أقل من 0.5
متوسط	0.5 – 2
مرتفع	أكبر من 2

الجدول 6-9

الأملاح المنحلة		
	الناقلية (mmohs/cm)	الأملاح (ppm)
منخفض	أقل من 1	أقل من 640
متوسط	1 – 2	640 – 1280
مرتفع	أكبر من 2	أكبر من 1280

الجدول 7-9

pH التربة	
شديد الحموضة	أقل من 5.1
متوسط الحموضة	5.2 – 6
قليل الحموضة	6.1 – 6.5
معتدل	6.6 – 7.3
متوسط القلوية	7.4 – 8.4
شديد القلوية	أعلى من 8.4

الجدول 8-9

المـــراجع

(n.d.). Retrieved from The United State Environmental Protection Agency: www.epa.gov

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., & EATON, A. D. (1998). *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* (20th Edition ed.). USA: AWWA.

HARRIS, D. (2000). *Quantitative Chemical Analysis* (Fifth Edition ed.). USA: W.H. Freeman and Company.

NOLLET, L. M. (2007). *HANDBOOK OF WATER ANALYSIS* (SECOND EDITION ed.). Belgium: CRC Press / Taylor & Francis Group.

TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L., & STENSEL, H. D. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Fourth Edition ed.). USA: Mc Grow Hill.

Several web sites

انصلاح الخيمي، عبد الرحمن كوريني، و يحيى القدسي. (1996). *الكيمياء التحليلية*. دمشق: المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف.

عصام محمد عبد الماجد أحمد. (2002). *التلوث: المخاطر والحلول*. تونس: المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم.

اللجنة العلمية : أ.د. عصام القلق
أ.د. محمد علي المنجد
أ.د. محمدشهير

المدقق اللغوي :
د.سكينة موعد

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية