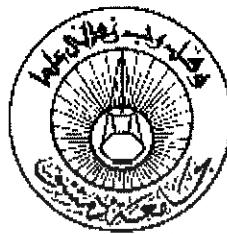




القسم : الحيوان

المسنة : الثالثة حيوانات بحثية

والمسنة : الرابعة حيوانات تطبيقية



منشورات جامعة دمشق

كلية العلوم

حملي مقرر الكيمياء المبوبة

الدكتور

فرانسوا قره بيت

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتور

محمد ماجد الصباغ

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتورة

نجد موسى

مدرسية في قسم الكيمياء

جامعة دمشق



المحتوى

INDEX

الفصل الأول

9

مقدمة: تقانات معالجة المياه

General sight: Water treatment processes

الفصل الثاني

19

مقدمة: مؤشرات تلوث المياه بالمركبات العضوية

General sight: Organic pollution parameters
of water

الفصل الثالث: التجارب العملية

27

دراسة كيمياء الماء

Study of the Chemistry of water

التجربة الأولى

الباب الثاني: تقانات معالجة المياه

49

تقانات معالجة المياه (1): التبادل الشاري والتناضح

العكسى

Ion Exchange and Reverse Osmosis

التجربة الثانية

75

تقانات معالجة المياه (2): دراسة فعالية عملية الامتزاز على

سطح الكربون النشط في معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصبغة

Adsorption process

التجربة الثالثة

89

تقانات معالجة المياه (3): معالجة المياه الملوثة بالملوثات

العضوية ب Technique التفكيك الحفري الضوئي المؤكسد

Photocatalytic oxidation process

التجربة الرابعة

105

تقانات معالجة المياه (4): معالجة المياه الملوثة بالملوثات

العضوية ب Technique التخثير الكيميائي والتنددف

Chemical coagulation and flocculation
processes

التجربة الخامسة

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

مقدمة

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

يهتم عملي مقرر كيمياء البيئة بعناصرها الرئيسية 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 صنعت لهذا الغرض.

صممت 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 الطالب في مقررات الكيمياء التحليلية والتحليل الآلي وربطت بشكل جيد بمقررات الصناعات من خلال التطبيق على معالجات بعض أنواع المياه العادمة الناتجة عن عمليات صناعية كالدباغة والصباغة.

وإذ نقدم علمنا هذا لكل المهتمين بالبيئة وعناصرها وطرائق المحافظة عليها من كيميائيين ومهندسين وصناعيين ونرجو الله أن تكون 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.

نعتزم 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 وإنراجها بالشكل الموجودة عليه، كما نشكر المساعدة
المخبرية الآنسة ميسون أحمد على جهودها المبذولة في تقييم المخبر.

المؤلفون

نسبة الإنجاز: 80% الدكتور فرانسوا قره بيت، 10% الدكتور محمد ماجد الصباغ، 10%
الدكتورة نجدة موسى

الفصل الأول

لـمـحةـ كـامـةـ عـنـ تقـانـاتـ معـالـجـةـ المـيـاهـ

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

1. مـقـدـمةـ (Introduction)

تعرض المياه السطحية والجوفية للتلوث ناجم عن مصادر مختلفة، ومع نمو الصناعة ازدادت كميات المياه الملقاة في المستقبلات المائية دون معالجة مسبقة مما أدى إلى مشاكل تلوث كبيرة، إذ إن المركبات الموجودة في هذه المياه تقتل الأحياء المائية مما يؤدي إلى خلل في المنظومة المائية.

يتوجب على تقانات المعالجة المستخدمة لمحاربة أنواع المياه الملوثة إزالة الملوثات حتى تصل إلى مستوياتٍ من التركيز مسموح بها، وتختلف هذه المستويات تبعاً لنوع الملوث الموجود وتبعاً لتشريعات الدولة المنصوص عليها.

تعتمد الطريقة المتبعة في المعالجة على نوع الملوث الموجود وعلى تركيزه، وتعتمد بشكلٍ أساسٍ 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) (Adsorption)

1.1.2. الامتزاز على الفحم الفعال:

تعد هذه الطريقة إحدى الطرائق المهمة في معالجة المياه العادمة لتخليصها من الملوثات المقاومة للمعابدات الأخرى بالإضافة إلى مجموعة من الملوثات اللاعضوية مثل: مركبات التروفجين ومركبات الكبريت والكلور والمعادن الثقيلة. ويتم في هذه الطريقة نقل الملوث من الطور المائي إلى سطح الفحم الفعال حيث تراكم عليه، وبالتالي يتم نزعها من الطور المائي. من مخاسن هذه الطريقة إمكانية استخدامها في أواسطٍ مختلفة حيث يعتبر الفحم معتدلاً كيميائياً ومقاوماً لتأثير الأواسط المختلفة، بالإضافة إلى إمكانية تنشيطه.

2.1.2. الامتزاز على مواد مازة صناعية:

وهي عبارة عن مواد بوليميرية يمكن التحكم بخواصها الامتزازية في أثناء تصنيعها، يتم تجديدها باستخدام مذيبات في تيار معاكس مباشر في نفس العمود. تميز هذه المواد بثباتية عالية وبسطح نوعي كبير يصل حتى ($750\text{m}^2/\text{g}$).

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

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

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

3.2. طرائق التخثير والتتدف (Coagulation & Flocculation)

:Flocculation

تهدف مثل هذه الطرائق إلى التخلص من الدقائق المعلقة (Colloidal Particles)، التلوّن والعديد من الملوثات الأخرى في الماء عن طريق إزالة استقرارها وتحويلها إلى دقائق على شكل ندفٍ أو حجمًا يمكن نزعها بالترشيح. تسبب عملية التتدف بمجملًا إضافيًّا لهذه الدقائق مشكلةً ندفًا أكبر حجمًا وأسهل إزالة.

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

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

تفاعل الأكسدة – إرجاع بالتعريف: هو تفاعل انتقال إلكترون من مركبٍ لآخر، وعليه فإن سهولة أكسدة المركب تقاد بسهولةٍ تخليه عن هذا الإلكترون. ويغير عن قوة المركبات المؤكسدة بكمون

الأكسدة المقاس بالنسبة إلى مسرى الهيدروجين العياري. وبين الجدول 1 / كمونات أكسدة أهم المؤكسدات.

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

الجدول 1

تستخدم الأكسدة الكيميائية عموماً للتخلص من الملوثات غير القابلة للاحتكاك الحيوي. على الرغم من أن الأكسدة الكيميائية تبدو حلاً جيداً للعديد من مشاكل التلوث المائي بالملوثات العضوية إلا أنها تواجه بمشكلة التكلفة العالية وخاصة في حال التراكيز العالية من الملوثات، ولذلك يلجأ إلى استخدامها كمرحلة إضافية عند المعالجة الحيوية وذلك لتحطيم المركبات غير القابلة للاحتكاك 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 ليصار إلى أكسدة هذه الملوثات. ونذكر من ذلك:

الكلور، الماء الأكسجيني، الأوزون، بيرمنغمانات البرتاسيوم

2.4.2. تقانات الأكسدة المتقدمة AOPs (Advanced Oxidation Processes)

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

الكافف المستخدم	التفاعلات
H ₂ O ₂ / كاشف فنtron	Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + HO [•]
H ₂ O ₂ / أوزون	2O ₃ + H ₂ O ₂ → 2HO [•] + 3O ₂
UV / أوزون	O ₃ + H ₂ O + hν → 2HO [•] + O ₂
UV / H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ → 2HO [•]
TiO ₂ / UV حفار	TiO ₂ (h ⁺) + H ₂ O + hν → TiO ₂ + HO [•] + H ⁺
ضوئي	TiO ₂ (h ⁺) + OH ⁻ + hν → TiO ₂ + HO [•]

الجدول 2

3. بعض تقانات معاجلة المياه الجوفية والمياه العادمة المعاجلة:

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

1. التهوية (Aeration) :

هي عملية ترذيز الماء في الهواء بهدف أكسدة الحديد والمنغنيز ليتم ترشيحهما بوسائل أخرى، بالإضافة إلى ترشيح الأكسدة الهوائية للمواد العضوية القابلة للتفسك الهوائي.

2. الترشيح (Filtration) :

1.2.3. المرشح الرملي (Sand Filter) :

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

2.2.3. المرشح الرسوبي (Sediment Filter) :

• المرشحات الليفية (Fiber Filters) :

تتكون من السيللوز، الرايون أو مادة أخرى منسوجة في شبكة ذات مسامات صغيرة. تخفض هذه المرشحات من الرسوبيات المعلقة في الماء (أي من العكارة)، لكنها لا تزيل الملوثات المنحلة مثل الرصاص، الرائق والمركبات العضوية.

• المروشات الخزفية (Ceramic Filters) (Les filtres en Céramique)

تشبه إلى حدٍ كبير المروشات الليفية، حيث يجبر الماء هنا على الدخول عبر المسامات الصغيرة لطبقة خزفية مرسحة. يخضع هذا النوع من المروشات ألياف الأسيستوس وبعض الدقائق المادية، ولا يزيل الملوثات المتخلة مثل الرصاص، الزئبق والمركبات العضوية. يمكن أن تستخدم هذه المروشات قبل المرشح الكربوني المنشط لفاعلية إزالة أكبر للملوثات. تميّز المروشات الخزفية بامكانية تنظيفها وإعادة استعمالها عدداً من المرات قبل أن تفقد فاعليتها.

3.2.3. المرشح الكربوني المنشط (Activated Carbon Filter) (Le filtre en Charbon)

: (activé)

الكربون المنشط عبارةً عن مادةٍ طبيعية مشتقةٍ من الفحم البيتمي، الفحم الحجري، الخشب أو من قشور جوز الهند، معالجةٌ بالبخار أو بوسائل أخرى هدف زيادة مساحتها السطحية وبالتالي زيادة قدرتها على امتصاص مجالٍ واسعٍ من الملوثات. تختلف الخواص الامتصاصية للكربون باختلاف مصدره، حيث يكون الفحم البيتمي الأكثر قدرةً على امتصاص الكلور على سطحه.

يمتلك سطح الكربون المنشط خواصاً هيدروفوبية (كارهة للماء) وخواصاً شغوفة للزيت بآنٍ معاً، لذلك يكون فعالاً في إزالة المركبات العضوية الطيارة وبعض المبيدات إضافةً لتخفيضه للكلور، كبريت الهيدروجين، الزئبق وغاز الرادون، ويخفض مشاكل الطعام والرائحة واللون. تستخدم ثلاثة أشكال من الكربون المنشط في المعالجات المائية هي: (حبّيات الكربون المنشط، الكربون القالي 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 مكلفة نسبياً، ولكن من الممكن أن يشكل منتجاتٍ ثانوية 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. يحول مولد الأوزون الأكسجين الموجود في الهواء إلى الأوزون بواسطة دارة تفريغ كهربائية أو بتشعيع الماء بالأشعة فوق البنفسجية. تميّز هذه الطريقة عن الكلورة

بعدم تشكيلها لمنتجاتٍ ضارةٍ ولكن من سلبياتها الكلفة المرتفعة وعدم تمييز الأوزون بتأثيره التعقيمي المديد.

3.3.3 التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet Light) : (Ultraviolet

تتألف هذه الوحدات عادةً من مصباح (UV) موضوع في الكوارتز الشفاف تتدفق حوله المياه المراد معالجتها. تخرب الأشعة المادة الوراثية للبكتيريا والمواد الممرضة. تميز هذه الطريقة عن الكلورة بعدم تشكيلها لمنتجاتٍ ضارةٍ ولكن من سلبياتها الكلفة المرتفعة.

4.3.3 الترشيح الميكروي MF :

يتتألف المرشح الميكروي من طبقة ترشيح ذات مسامات تتراوح بين (μm 10 – 0.1) لمنع معظم الملوثات الحيوية من الدخول عبرها فيزيائياً. يمكن أن يستعمل المرشح الخزفي أو المرشح ذو القالب الكربوني لهذا الغرض.

5.3.3 الترشيح الفائق UF :

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

4.3. وحدات التبادل الشاري (Ion exchange unit) :

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

يتتألف من ريزين ذي ألفة للشوارد السالبة (نترات، كبريتات، فلوريد...)، يخلص الماء منها ويستبدل بها شوارد الكلوريد أو الهيدروكسيل.

2.4.3 التبادل الكاتيوني (تطهير المياه) :

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

يتتألف من ريزين ذي ألفة للشوارد الموجبة (كالسيوم، مغنتيوم، باريوم، راديوم...)، يخلص الماء منها ويستبدل بها شوارد الهيدروجين أو الصوديوم.

5.3. التناضح العكسي (Reverse Osmosis) :

يُضغط الماء ليمر قسرياً عبر مسامات شديدة الصغر (0.0001 ميكرون) لغشاء نصف نفاذ، لتحدث عملية صدٌ شاري. تشكل جزيئات الماء خلال عملية الصد الشاري حاجزاً يسمح بجزيئات الماء

الأخرى بعوره، وينعى معظم الملوثات من المرور. تزيل هذه الطريقة الأملالح، المعادن الثقيلة، مختلف المنظفات، بعض المبيدات، والمركبات العضوية الطيارة.

6. تقانات معاجلة أخرى:

1.6.3 التقطير (La distillation) (Distillation)

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

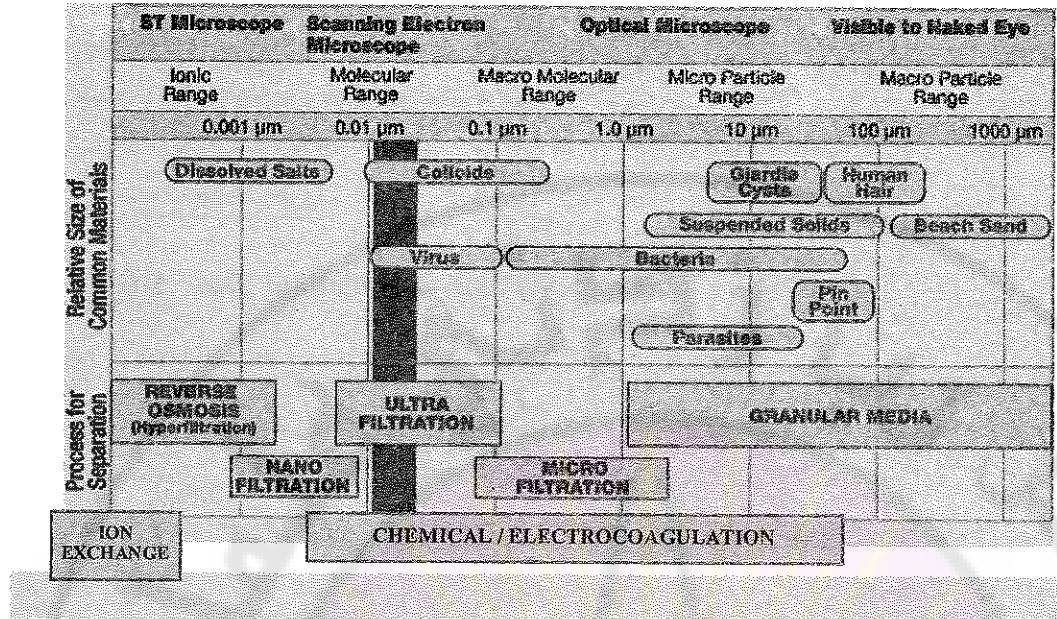
2. الترسيب الكيميائي (La précipitation chimie) (Chemical Precipitation)

تضاف عدة مركباتٍ إلى المياه لتفاعل كيميائياً مع الملوثات (الزرنيخ، الباريوم، الكلاديوم، الكروم، الرصاص، الزئبق، السيلينيوم، الفضة...). تترسب نواتج هذه التفاعلات أو تطفو في أعلى الخزان ليصار إلى إزالتها.

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 غشاءً ذات مساماتٍ أكبر، وبالتالي يكون ضغط لقيم المياه اللازم لحدوث المعاجلة أقل، ونسبة انسداد الغشاء أقل أيضاً بالمقارنة مع أنظمة الضغط الأسموزي العكوس. يستعمل في هذه التقانة نوعان من الأغشية، الأغشية اللولبية والأغشية الأنبوية.

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



الشكل 1

4.6.3. المرشح المعدل (Le filtre de neutralisation) (Neutralizing filter)

تمر المياه فوق سريرٍ من حبيبات كربونات الكالسيوم (أو مادة مشابهة) لتغيير pH المياه بشكلٍ يقلل صفائتها المحرّضة للتجهيزات.

5.6.3. ملقم رماد الصودا (Soda ash feeder)

يتحقق هذا الجهاز رماد الصودا في الماء لتغيير pH المياه بشكلٍ يقلل صفائتها المحرّضة للتجهيزات.

6.6.3. المرشح المؤكسد (مرشح الرمل الأخضر) (Green Sand Filter)

: (vert)

يضمّن لإزالة الحديد، المنغنيز و H_2S من الماء بعمليّتي أكسدة وامتزاز، حيث تتحول هذه الملوثات إلى الشكل غير المتمحل عند تفاعلها مع ثانوي أكسيد المنغنيز الذي يكسو طبقة الرمل الأخضر. تنشط طبقة الرمل الأخضر بواسطة برمغنتات البوتاسيوم.

7.6.3. مرشح الألومينا المنشط (Activated Alumina Filter)

: (activé)

يكون عبارةً عن طبقة من الألومينا المنشطة، المصبّعة بمعالجة خامة الألミニوم بحيث تصبح مساميةً ذات خواصٍ امتراريّة عالية. تزيل الألومينا المنشطة العديد من الملوثات التي تتضمن الزيادة من الفلوريد، الزرنيخ والسيلينيوم. تتطلب طبقة الألومينا التنشيط دورياً باستخدام شب الألミニوم أو أحد الحموض.

ملحق

جدول 3 / معالجات المياه الموصى بها لبعض الملوثات الشائعة

Recommended Water Treatments for some common Contaminants

المصروف أو ال المشكلة	مياه النهر والصرف ال domestique	مياه النهر والصرف ال صناعي	مياه النهر والصرف ال زراعي	مياه النهر والصرف ال اسفلت	مياه النهر والصرف ال تربة	مياه النهر والصرف ال الصناعية	مياه النهر والصرف ال بيئية	مياه النهر والصرف ال تجارية	مياه النهر والصرف ال صناعية	مياه النهر والصرف ال زراعية	مياه النهر والصرف ال اسفلت	مياه النهر والصرف ال تربة	مياه النهر والصرف ال بيئية	مياه النهر والصرف ال تجارية
الماء الكثير بالكلور الحديد المنزلي	● ● ●	S S												
TDS الترات الفساد		●	●		● ● ●									
الكتيرات البكتيرولوجية الصوديوم المكارنة	●													● ●
الماء الأكاليل التجهيز الرصاص		●				● ● ●								●
الكلوريدات الراديون البراديوم					● ● ●									●
pH الماء المصري المياه					● ● ● ●									●
البروكار الرسوبيات الفلورايد					● ● ● ● ●									
رائحة عفونة غازولين / عللات قادرات	●				● ● ● ●									
الكريات المغزيم كلوريد الصوديوم			●		● ● ●									
معادن الماء الماء المصري الطارة Giardia Cysts					● ● ● ●							●		
السلبيوم تلالي هالو الميغان					● ● ●									

S: Some

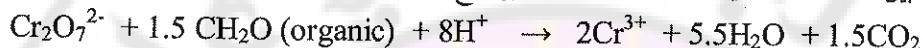
الجدول 3

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

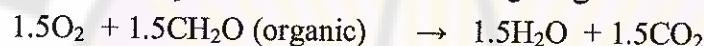
بتحرير فضلاتٍ قليلة السمية.

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

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



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



ملاحظة: المتطلب الكيميائي للأكسجين للمواد العضوية:

يهدف هذا الإجراء إلى قياس COD للمواد العضوية الصلبة أو السائلة، ويعرف بأنه مقياسٌ لقابلية المادة للتأكسد معبرٌ عنه بكميات الأكسجين المكافئة لكاشفٍ مؤكسد المستهلكة من قبل المادة تحت شروطٍ مخبرية ثابتة، ويعبر عن النتيجة بعدد غرامات COD لكل غرامٍ من المادة المفحوصة. يمكن أن يتدخل الكلوريد والعوامل اللاعضوية المرجعة أو المؤكسدة في تحديد قيمة COD، كما يمكن ألا تتأكسد بعض المركبات الحلقية والكثير من المواد الطيارة كلباً.

4. الكربون العضوي الكلي في الماء :

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

تشير قيمة TOC في المياه فقط إلى الكربون الآلي من الملوثات، ويعتمد مبدأ تحليل الكربون العضوي الكلي على تحديد كمية غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن أكسدةٍ تامةٍ للمكونات العضوية والذى يُكشف عنه عادةً بكاشفٍ أشعةٍ تحت حمراءً. ويعبر عن قيمة TOC بـ (mg of C/L).

الفصل الثالث

التجارب العملية

Practical Experiments
Les Expériences Pratiques

الباب الأول: كيمياء الماء

27	دراسة كيمياء الماء Study of the Chemistry of water	التجربة الأولى
----	---	----------------

الباب الثاني: تقانات معالجة المياه

49	تقانات معالجة المياه (1): التبادل الشاردي والتناضح العكسي Ion Exchange and Reverse Osmosis	التجربة الثانية
75	تقانات معالجة المياه (2): دراسة فعالية عملية الامتراز على سطح الكربون المشتّط في معالجة المياه العادمة الملوثة بالأصبغة Adsorption process	التجربة الثالثة
89	تقانات معالجة المياه (3): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية ب Technique التقسيك الحفري الضوئي المؤكسد Photocatalytic oxidation process	التجربة الرابعة
105	تقانات معالجة المياه (4): معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية ب Technique التخثير الكيميائي والتندف Chemical coagulation and flocculation processes	التجربة الخامسة
125	تقانات معالجة المياه (5): معالجة مياه الدباغات العادمة ب Technique التخثير والتعويم الكهربائي Electrocoagulation and electroflocculation processes	التجربة السادسة

الباب الثالث: انبعاثات الملوثات الغازية

151	انبعاثات الملوثات الغازية (1): تحديد تركيز الغازات الحمضية ومعالجتها وتحديد السعة المؤكسدة للهواء Acidic gases & their treatment methods, atmosphere oxidant capacity	التجربة السابعة
-----	---	-----------------

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

الطباطبائي الأول
لبيك لقاء الماء

CHEMISTRY OF WATER

LA CHIMIE DE L'EAU



التجربة الأولى

دراسة كيمياء الماء

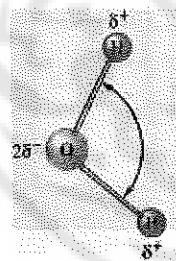
Chemistry of Water La Chimie de l'Eau

القسم النظري

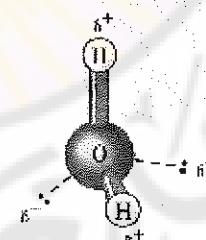
1. مقدمة (Introduction)

يعد جزيء الماء من أكثر الجزيئات توافراً على سطح الأرض، ويصنف من حيث خواصه الفيزيائية والكيميائية من أكثر المركبات غرابةً، حيث يرتبط تركيبه وخواصه بشكلٍ وثيق مع جميع العمليات الكيميائية والحيوية.

يملك جزيء الماء صيغة جزيئية شديدة البساطة، تتألف من ذرتين هيدروجين مرتبطتين بذرة أكسجينٍ وحيدة في تجمعٍ لثلاث ذراتٍ بتناظرٍ كبير، وبطول رابطة $O-H = 0.096 \text{ nm}$ وزاوية ارتباط تبلغ (104.5°) ، وتتمثل ذرة الأكسجين زوجين من الالكترونات غير المرتبطة /الشكل 1-1/. تفسر البنية الهندسية لجزيء الماء من خلال تنافر الشفع الإلكتروني باستخدام المدارات المجنبة SP^3 عند ذرة الأكسجين.



الشكل 1-1

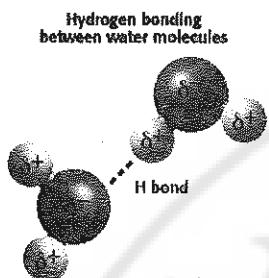


2. الخواص الفيزيائية للماء (Physical properties of water) (physiques de l'eau)

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

يعتبر جزيء الماء جزيئاً قطبياً، أي أنه يملك توزعاً غير منتظم للكثافة الالكترونية. يملك جزيء الماء شحنة جزئية سالبة (δ^-) قرب ذرة الأكسجين نتيجة وجود الأزواج الالكترونية غير المرتبطة، وشحنة

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



الشكل 2-1

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

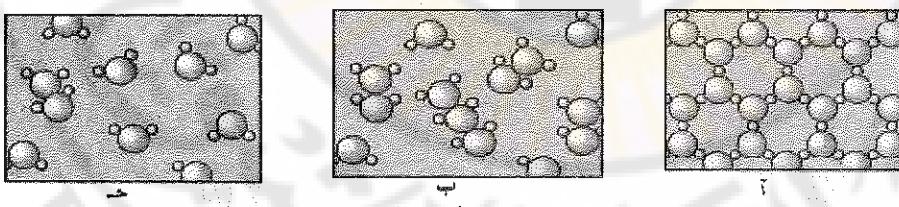
تعود قابلية الشوارد والجزيئات الأخرى للانحلال في الماء إلى قطبية جزيء الماء، وتعد هذه القطبية مسؤولة أيضاً عن التوتر السطحي الكبير الذي تتمتع به المياه.

2. التحول الطوري الفيزيائي للماء (Physical Phase Change)

:Phase

عندما تعانى المياه تغيراً طورياً فيزيائياً، تعيد جزيئاتها ترتيب نفسها وفق أشكالٍ مختلفة، ويسبب الشكل الذي تأخذه المياه عند تجمدها، والذي يكون شكلاً هندسياً شديداً لانتظام ذات بنية قفصية، تمدد حجمها وتناقص كثافتها.

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



الشكل 3-3

3. الحرارة النوعية (La Chaleur Spécifique)

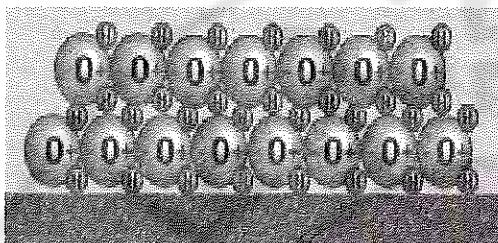
تملك المياه حرارة نوعية عالية (الحرارة النوعية هي كمية الطاقة اللازمة لتغيير حرارة الماء)، فيمكنها بذلك امتصاص كمياتٍ كبيرةٍ من الطاقة الحرارية قبل أن تصبح ساخنة، وإطلاق الطاقة المكتسبة ببطءٍ عند تبريدها.

4. الناقلة الحرارية (La conductivité de la Chaleur)

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

5.2. التوتر السطحي (Surface Tension)

تملك المياه توتراً سطحياً كبيراً، تميل ب نتيجته إلى التكتل على شكل قطرات، أو إلى وجودها على شكل طبقة رقيقة فوق السطوحصلبة /الشكل 4-1.



الشكل 4-1

6.2. الكثافة (Density)

تملك المياه العذبة كثافةً عظمى بدرجات حرارة 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

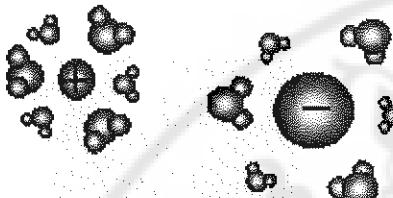
الجدول 1-1

3. بعض الخواص الكيميائية للماء (Chemical properties of water)

:chimiques de l'eau

1.3. الماء كمحمل عام (Water as a Universal Solvent)

:Universel



الشكل 1-5

تقلل المياه، نتيجةً لثابت عزّلها الكهربائي العالٍ، من التجاذب بين الشوارد الموجبة والشوارد السالبة للكهربائيات، وتؤدي وبالتالي إلى الحللاً هذه الكهربائيات في الماء. تحيط جزيئات الماء القطبية بالشوارد لتشكّل شوارد ممीّزة مثل $M(H_2O)_6^{m+}$ مع الكاتيونات، $X(H_2O)_6^-$ مع الأنيونات، حيث تتجه النهايات السالبة لثنائيات قطب جزيئات الماء باتجاه الشوارد الموجبة والعكس بالعكس.

/الشكل 1-5.

2.3. الـ pH

لا يتكون الماء النقي المقطر من مزيج متحانسٍ من جزيئات الماء فقط، حيث تميل هذه الجزيئات للتشتّر، أي إلى إنتاج شوارد هيدروجين وشوارد هيدروكسيل مترافق مع الماء. ويحوي ليترٌ من الماء النقي في درجة حرارة الغرفة (20°C) حوالي (1×10^{-7} gr) من شوارد الهيدروجين (وكميةً مكافئةً من شوارد الهيدروكسيل) مما يجعل ($\text{pH}=7$).

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

3.3. القلوية (Alkalinity)

تعرف القلوية بأنّها مجموع جميع القلويات الموجودة في المياه. تكون البيكربونات والكربونات هي القلويات المسيطرة بينها، ويعبر عنها بـ mg/L CaCO_3 . تختلف قيمة pH المياه باختلاف نوعية الصخور التي تتعرض مسارها والتي تكون المصدر الطبيعي للبيكربونات. تعتبر القلوية أيضاً مقياساً للسعة المائية للماء (Buffering Capacity) (La capacité Tamponnée) (Buffering Capacity) والتي تبيّن مقدرة المياه على مقاومة تغييرات الـ pH.

4.3. الناقدية الكهربائية EC

:Electrique

تمتلك المياه النقيّة ناقديةً كهربائيةً شديدة الانخفاض، ترتفع عند وجود الشوارد فيها.

تتعلق هذه الناقلة بكمية الأملاح المنحلة الكلية (Total Dissolved Salts) TDS، وتعطى العلاقة بين الناقلة وكمية الأملاح المنحلة الكلية كما يلي:

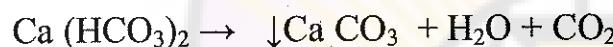
$$\text{Conductivity } (\mu\text{S/Cm}) = \text{TDS}/0.67$$

5.3. القساوة (La dureté) (Hardness)

تعبر قساوة الماء من الوجهة الكيميائية عن تركيز جميع أملاح الكالسيوم والمغزيروم المنحلة في الماء، وهي عبارة عن مجموع القساوة المؤقتة (الكريبوناتية) والقساوة الدائمة (اللاكريبوناتية). ويعبر عن القساوة mg/L CaCO_3 .

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

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



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

تنتج عن مجموع أملاح الكالسيوم والمغزيروم غير الكريبوناتية المنحلة التي لا يمكن إزالتها بالغليان (كربوناتات، كلوريدات، ...)، ويمكن التخلص منها بمعالجة الماء بواسطة محلول معلوم التركيز من كربونات الصوديوم لترسب الكربونات الموافقة وتفصل عن محلول الترشيح، ثم يعاد الفاصل بمحلول كلور الماء.



6. العكاره/المواد المعلقة (La Turbidité/Les solides) (Turbidity/Suspended Solids)

: (suspendus)

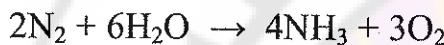
يعود سبب عكاره المياه إلى المواد الصلبة المعلقة فيها التي تبعثر الضوء المار خلال هذه المياه. و تعرف العكاره بالخاصية الضوئية للمعلق المسبيبة لتشتت الضوء بدلاً من نفاذها خلال العينة، وتقاس بتحديد شدة الشعاع الضوئي النافذ ومقارنته مع شدة الشعاع الضوئي الساقط ويعبر عنها بالـ (NTU).

7. المغذيات (Les Nutritives) (Nutrients)

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

1.7.3 المغذيات الأزوتية:

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

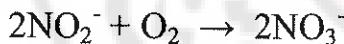


تنصف الأمونيا المتحررة في الماء نتيجة ثبيت الأزوت أو نتيجة تحلل المحموض الأمينية بفعل بعض الأحياء الدقيقة بأكملها سامة.

يقوم نوع آخر من الجراثيم يدعى Nitrosomonas بتحويل شوارد الأمونيوم في الماء إلى شوارد نترification ناشر للطاقة:



ويحدث أيضاً تفاعل نترة آخر بوجود جراثيم Nitrobacter تتحول فيه شوارد النترification إلى شوارد النترات الأقل سمية من النترات أيضاً، والتي يمكن أن تستخدم من قبل النباتات كمصدر للنيتروجين المغذي:

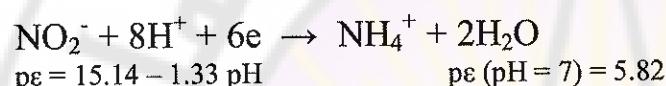
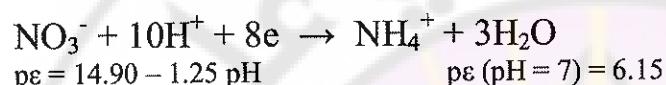
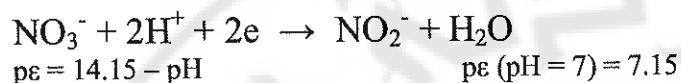


أدت النشاطات البشرية إلى الإخلال بالدورة الطبيعية للنيتروجين في الماء حيث تم اعتماد مقدار التلوث بالنترات كمؤشر ودليل على نوعية جودة المياه الجوفية. تعد أهم مصادر تلوث المياه بمركبات النيتروجين، بالإضافة إلى المصادر الطبيعية، النشاطات الزراعية المتزايدة التي واكتها زيادة في استخدام كميات كبيرة من الأسمدة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

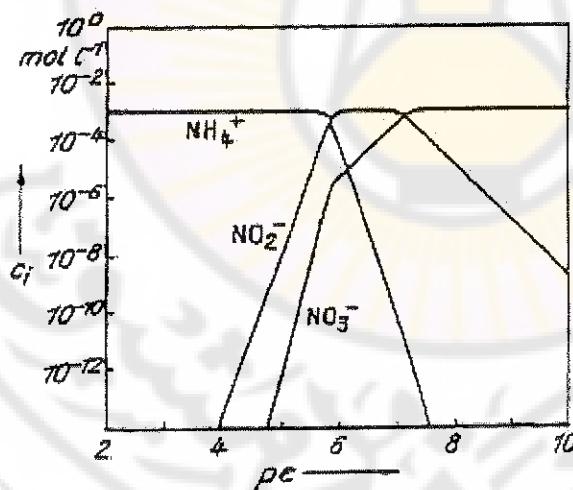
نستنتج مما سبق أن الماء يحتوي ثلاثة مصادر للأزوت (شوارد النترات والنترification والأمونيوم)، ولا يمكن التعبير عن تركيز الأزوت إلا من خلال مجموع تركيز الشوارد آفة الذكر.

واستناداً لما ذكر أعلاه، تتحل حالة الأكسدة والإرجاع لمركبات الأزوت 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 الأزوت بأرقام أكسدة مختلفة (3 للأمونيوم، 3+ للترتيل، 5 للنترات) بالعديد من العوامل، ويتعلق بشكلٍ وثيق بالفعالية البروتونية للوسط وهذا ما تبيّنه المعادلات التالية:



يبين الشكل 1-6 منحني حالة الأكسدة - إرجاع لمركبات الأزوت في محلول مائي بدلاً من الفعالية البروتونية، حيث يشير محور العينات إلى التركيز الكلي لمركبات الأزوت ($C_N = 10^{-3} \text{ mol/l}$)، ويعطي المنحني تركيز كل شاردة عند فعالية بروتونية معينة.



الشكل 1-6

نستنتج من المنحني أنه عند فعالية بروتونية أعلى من 10، تكون شاردة النترات هي الأكثر استقراراً من الناحية термодинамيكية، بينما تكون شاردة الترتيت مستقرةً عند قيم محدودةٍ من الفعالية البروتونية.

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

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

يعتبر الفوسفور عاملًا حاسماً في نمو نباتات الأوساط المائية، ويمكن أن تسبب زيادة طرحة 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.

القسم العملي

١. تحديد قساوة المياه:

١.١. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

- محلول (0.01M) من الـ EDTA: أذب (3.723g) من $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بالماء المقطر، ثم أنتم الحجم حتى (1000ml). قيس هذا محلول باستخدام محلول قياسي من الكالسيوم.
- محلول كالسيوم قياسي: يوضع (1g) من كربونات الكالسيوم على الماء في بيسير (500ml). يضاف محلول حمض كلور الماء (1:1) على دفعات حتى الانحلال الكامل لكربونات الكالسيوم. يضاف (200ml) من الماء المقطر ويغلى محلول عدة دقائق ثم يبرد. تضاف قطرات من مشعر أحمر الميتيل وبعد الوسط باستخدام ماءات الأمونيوم أو حمض كلور الماء المدددين حتى انقلاب لون المشعر إلى البرتقالي. انقل محلول كمياً إلى بالون معابرية (1000ml) وأنتم الحجم بالماء المقطر. ($1\text{ml} = 1\text{mg CaCO}_3$)
- محلول مولي قلوي: ضع (54g) من كلوريد الأمونيوم، وأضف (350ml) من ماءات الأمونيوم المركزة ومدد الحجم حتى (1000ml) بواسطة الماء المقطر.
- مشعر أسود الأريكروم T: اسحق (1g) منه مع (100g) كلوريد الصوديوم، واستخدمه بشكله الصلب.

٢. خطوات العمل:

- تحديد القساوة الكلية: بتعقيد جميع أملاح الكالسيوم والمغنزيوم المنحلة. يوحذ (100ml) من العينة، ويضاف محلول مولي للحصول على $\text{pH}=10$. يوضع (0.1g) من المشعر، ويعاير محلول بالـ EDTA.
- تحديد القساوة الدائمة: بتعقيد أملاح الكالسيوم والمغnezيوم المنحلة المتبقية بعد غليان المياه وتحول أملاح البيكربونات المنحلة إلى كربونات راسبة. يوضع (100ml) من العينة عند درجة الغليان لمدة (5min)، تبرد، ثم يتم الحجم إلى (100ml) باستخدام الماء المقطر ويتبع كالتالي.
- تحديد القساوة المؤقتة: بطرح القساوة الدائمة من القساوة الكلية.

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

1.2. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

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

2. خطوات العمل:

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

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

1.3. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

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

2. خطوات العمل:

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

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

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

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

1.5. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

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

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

1.6. خطوات العمل:

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

7. تحديد شوارد الكبريتات: (طريقة العكاراة)

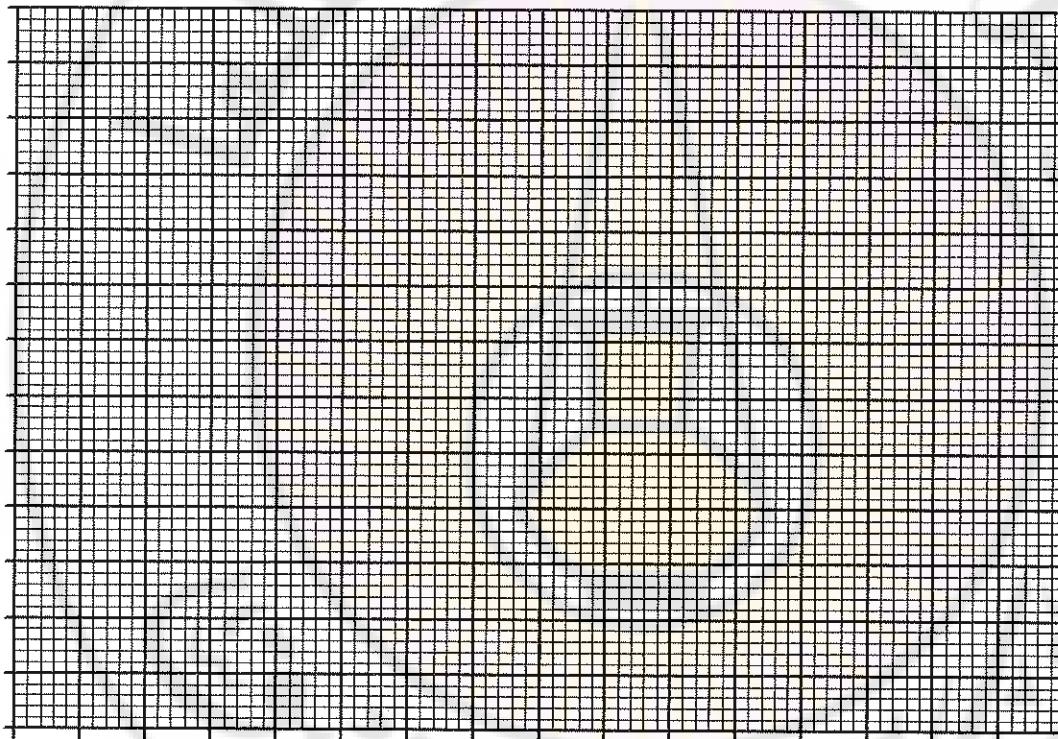
1.7. الأدوات والمخاليل المطلوبة:

- مقياس ضوئي.
- محلول حمض كلور الماء (1eq/L).
- محلول كلوريد الباريوم (2.5%): يحول (25g) من BaCl_2 في (1000ml) من الماء المقطر.
- محلول كبريتات عياري: يحول (1.78g) من كبريتات البوتاسيوم في (1000ml) من الماء المقطر. إن تركيز الكبريتات في هذا محلول ($1\text{ml} = 1000\mu\text{g SO}_4^{2-}$).

2.7. خطوات العمل:

- تشكيل عكاراة كبريتات الباريوم (للعينة): يوضع حوالي (45ml) من العينة في بيسمر. يضاف لها (2ml) من محلول كلوريد الباريوم و (1ml) من محلول حمض كلور الماء ثم يتم الحجم بالماء المقطر إلى (50ml).
- تحضر عينة شاهد دون إضافة كلوريد الباريوم لحذف تأثيرات لون وعكاراة العينة.
- قياس عكاراة كبريتات الباريوم (للعينة): ينقل محلول إلى خلية المقياس الضوئي ويستم قياس امتصاصيته عند $\lambda_{max}=490\text{nm}$ والتصفير على العينة الشاهدة.

- تحضير السلسلة العيارية: يؤخذ (0.2, 0.4, 0.6 ml) من محلول الكبريتات العياري ويضاف لكل 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 $\lambda_{max}=490nm$.
- يرسم منحنى الامتصاصية بدلالة التركيز ويسقط عليه امتصاصية عينة الماء لمعرفة محتوى شوارد الكبريتات



8. حساب إشباع كربونات الكالسيوم وفق قرينة لانجلييه الإشباعية LSI (Saturation Index)

:Saturation Index

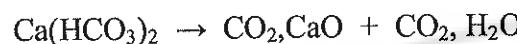
1.8. مقدمة:

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

تعكس هذه القرينة pH المياه التوازن الذي يأخذ بعين الاعتبار قلوية هذه المياه والكالسيوم فيها، وهي مفيدةً لتحديد ميل المياه التاكملي أو الترسبي.

2.8. التوازن $\text{CaO}|\text{CO}_2$ والتأثير على بيكربونات الكالسيوم:

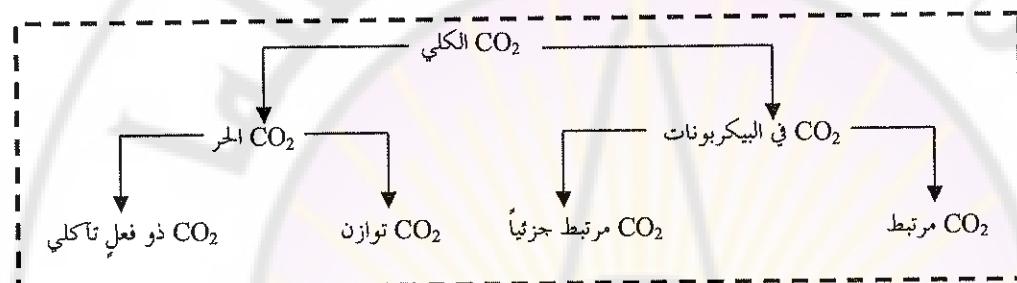
توجد شوارد بيكربونات الكالسيوم بشكل غير ثابت في الحالات المائية، وتميل إلى فقدان حمض الكربون وترسب كربونات الكالسيوم وفق المعادلة:



ميز Tillmans أنواع CO_2 وفق ما يلي:

- المرتبط (المتحدد) بالكالسيوم
- المرتبط جزئياً مع الماء.

(بيان المخطط التالي توزع CO_2 في الماء)



تعرف كمية CO_2 الحر الضرورية لمنع حدوث تفاعل الترسيب والحفاظ على بيكربونات الكالسيوم منحلة 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 فعل تاكلبي، بينما يؤدي احتواء الماء على CO_2 حر أقل من التوازن إلى تشكل رواسب.

3.8. الحسابات:

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$\text{pH}_s = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

$$A = (\log [\text{TDS}] - 1) / 10$$

$$B = -13.12 \times \log (\text{°C} + 273) + 34.55$$

$$C = \log [\text{Ca}^{2+} \text{ as mg/l CaCO}_3] - 0.4$$

$$D = \log [\text{alkalinity as mg/l CaCO}_3]$$

4.8. النتائج:

$\text{LSI} < 0$: الماء له فعل تاكلبي.

$\text{LSI} > 0$: الماء له فعل ترسبي.

$\text{LSI} = 0$: الماء مشبع ببيكربونات الكالسيوم (الحد الفاصل للترسب).

5.8. قرينة الثباتية وفق Ryznar

تحدد هذه القرينة المشتقة من النتائج التجريبية وفق العلاقة:

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

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

مبيل الماء (تفاعلاته)	قرينة ثباتية Ryznar
تشكيل عالي للرواسب	4 - 5
تشكيل منخفض للرواسب	5 - 6
تشكيل رواسب منخفض جداً أو تاكلبي	6 - 7
تاكلبي	7 - 7.5
تاكلبي عالي	7.5 - 9
تاكلبي عالي جداً	أكبر من 9

الجدول 2-1

ملحق 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 المختلِّ:		
Sampling Place:	مكان الاعيُّان:		
Sampling Date:	تاريخ الاعيُّان:		
Physical Analysis	Result	النتيجة	التحاليل الفيزيائية
Colour			اللون
Turbidity		NTU	العُكارة
Conductivity		$\mu\text{S}/\text{Cm}$	النافورة
pH			pH
TDS		mg/L	الأملاح المنحلة الكلية
Dissolved Oxygen		mg/L	الأكسجين المنحل
Common Analysis	Result	النتيجة	التحاليل الجمّلة
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 المتبقّي
N- as Nitrate		mg/L	الأزوت بشكل نترات
N- as Nitrite		mg/L	الأزوت بشكل نتریت
N- as Ammonium		mg/L	الأزوت بشكل أمونيوم
mg/L	المعادل المليغرامي	الشوارد المسالبة	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 (ذكر)	شوارد أخرى (ذكر)
		المجموع	المجموع
قرينة الباتية :Ryznar		قرينة لانجيير :Langelier	

ملحق 2

جدول 3-1/ التحويل بين الوحدات المختلفة المعتبرة عن قساوة المياه

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

الدرجة الألمانية $^{\circ}\text{dH}$	الدرجة الفرنسية $^{\circ}\text{f}$	الدرجة البريطانية $^{\circ}\text{e}$	الأمريكية American Ppm	الفيزيائية Physical mval/L	الدولية International mmol/L	وحدة القساوة
10mg CaO per 1000ml Water	10mg CaCO ₃ per 1000ml Water	1 grain 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

ملحق 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	طربية
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

ملحق ٤

البنول ١-٥ / يضم عدة مواد صفت المياه الشرب من حيث الملوثات الاعتيادية، آثارها الصحية و مصدر تلوث المياه.

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	النوع	US.EPA 2001 standards (mg/l or ppm)	WHO standards 1993 (ppm)	EU standards 1998 (ppm)	Syrian standards 1994 (ppm)	الأثار 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 & electronics production wastes
سبستوس	-	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	Br ⁻ O 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	Cl ⁻ O 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	Kidneys, Central & peripheral nervous system.	-
Lead	Pb	0.015	0.01	0.01	0.01	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.	Runoff from fertilizer; leaching from septic tanks, sewage; 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 ²⁻	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	-	-
الناتئنة	-	-	2500 $\mu\text{S}/\text{cm} @ 20^\circ\text{C}$	2500 $\mu\text{S}/\text{cm} @ 20^\circ\text{C}$	1500 $\mu\text{S}/\text{cm} @ 20^\circ\text{C}$	-	-
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	-	-
المساواة الكلية	-	-	-	-	500	-	-
العکارنة	-	-	-	-	5.0 NTU	-	-

ابدول 1-5

الباب الثاني

تقنيات معالجة المياه

WATER TREATMENT PROCESSES

**LES PROCESSUS DU TRAITEMENT DE
L'EAU**



تقنيات معالجة المياه (1) التبادل الشاردي والتناضح العكسي

Water Treatment Processes (1): Ion Exchange & Reverse Osmosis (R.O)

Procédures du traitement de l'eau (1): Echange ionique & l'Osmose Inversée

الفصل النظري

أولاً: التبادل الشاردي (Ion Exchange)

1. مقدمة (Introduction)

بعد التبادل الشاردي شكلاً من أشكال الكروماتوغرافيا (سائل - صلب) التي تسمح بفصل الكاتيونات والأنيونات الموجودة في المحلول (الطور المتحرك) (La phase mobile) (Mobile Phase) عن طريق مبادلتها بشوارد أخرى مرتبطة بطور ثابت (La phase immobile) (Stationary Phase) وهو طور المبادل الشاردي.

تميز عدداً كبيراً من المبادلات الشاردية، منها الطبيعي (الزيلوليتات، البتونايت)، والآخر صنعي ينتشر استخدامه اليوم بكثرة في التطبيقات الصناعية المختلفة.

تكون المبادلات الشاردية الصناعية عبارةً عن بوليمرات ذات وزن جزيئي مرتفع تحمل على سطحها زمراً فعالاً مرتبطة، تحمل هذه الزمرة الفعالة شوارد قادرةً على التبادل مع شوارد الطور المتحرك. يمكن أن نذكر على سبيل المثال البوليمرات التالية المستخدمة كمبادراتٍ شاردية: بولي ستايرين، بولي أكريليك، البوليمر الشاركي ستايرين دي فينيل بتن... . تُجرى على هذه البوليمرات عمليات لاحقة لتوسيع استخدامها كمبادرات، فيمكن أن تُسلفن لتحمل زمراً سلفون (R-SO₃H) وتصبح مبادراتٍ كاتيونية حمضية قوية، أو يمكن أن تدخل عليها زمراً أمينية لتصبح مبادراتٍ شاردية قلوية قوية أو ضعيفة.

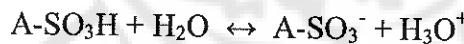
بالنتيجة، يمكن أن يعرف التبادل الشاردي بأنه تبادل الشوارد العكوس بين الطور الثابت (المبادل الشاردي) والطور المتحرك (السائل) دون حدوث أي تغيير في بنية هذا الطور الثابت.

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

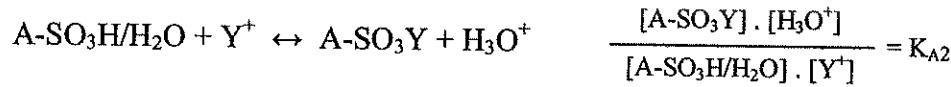
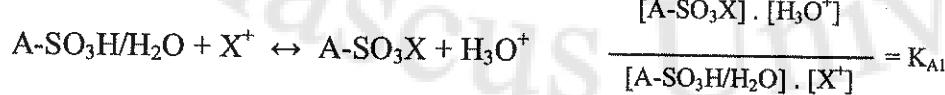
1. ترقييد المياه في خزان أو سد.
2. الترشيح باستخدام الحصى: لإزالة الجسيمات الكبيرة مما يخفف الحمل على مراحل المعالجة اللاحقة ويطيل فترة خدمتها.
3. المرشح الرملي: لإزالة البكتيريا ومعظم عکارة المياه.
4. المرشح الكلريوني: لإزالة الطعم والرائحة واللون، وتخلص الماء من الكلور. يستخدم هذا المرشح عندما يكون تركيز المواد العضوية المسية لهذه المشاكل منخفضاً، أما في حال التراكيز المرتفعة فلا تبني عملية الامتزاز على الفحم بالغرض، ويكون من الأجدى إزالة اللون والطعم والرائحة بطرق التخثير الكيميائي تليها عملية الامتزاز على الفحم الفعال بمثابة عملية صقل.

3. مبدأ عمل المبادلات الشاردية (Principle operation) :

تدخل جزيئات الماء، لدى نفع المبادل الشاردي فيها، مؤدية إلى حدوث انتفاخ في فجوات المبادل، وبالتالي تشرد الزمر الفعالة الحمضية أو الأساسية المرتبطة بالمبادل، ولنأخذ مثالاً على ذلك تشرد زمر السلفون الفعالة وفق المعادلة:



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



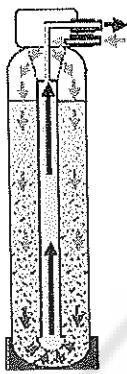
يأخذ ثابت التبادل الشارדי K_A للأيونات الموجودة في الطور المتحرك قيمًا مختلفاً

استناداً للعوامل التالية:

- الشحنة.

- نصف قطر الشاردة.

ويحدث بذلك شحنٌ للمبادل الشاردي بأحد الكاتيونات على حساب الأخرى.



الشكل 1-2

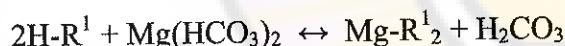
عندما يستنفذ المبادل الكاتيوني (*épuisé*) (Exhausted), أي عندما يتم استبدال جميع مواقع المبادل الشاردي بالكاتيونات (أو بالأنيونات في حال المبادل الشاردي الأنيوني)، يصار بعدها إلى إزاحة هذه الكاتيونات وفق موقع ثابت التوازن وحسب قانون فعل الكتلة بعملية تسمى إعادة تشغيل (Regeneration) المبادل الشاردي.

4. أنواع المبادلات الشاردية (Types of ion exchangers)

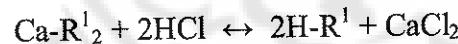
:ioniques

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 المعتمدة إلى الحموض الموافقة وفق دورة التفاعل التالية التي تعبّر فيها¹ R عن الزمر السلفونية:

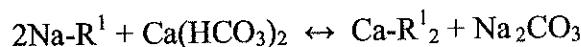
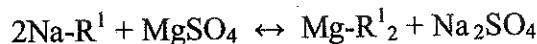
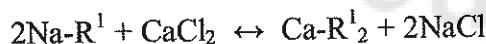


ينشط هذا المبادل بواسطة حمضٍ معدني مثل محلول حمض الكربونيك بتركيز (2-6% w/w) أو محلول حمض كلور الماء (w/w 4-10%)، ويمكن أن تترسب كبريتات الكالسيوم المتشكّلة لدى التنشيط بحمض الكربونيك على الريزين مؤديًّا إلى تخميره. تمثل عملية التنشيط بالمعادلات التالية:

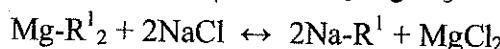


يستخدم بالإضافة للمبادل الكاتيوني الحمضي القوي بشكله الهيدروجيني (المذكور أعلاه)، مبادل كاتيوني حمضي قوي بشكله الصوديومي، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا المبادل:

دورة التفاعل:



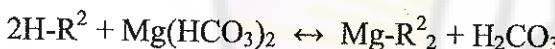
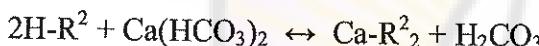
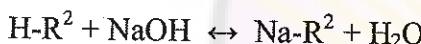
دورة التنشيط: ويستخدم هنا محلول من كلوريد الصوديوم



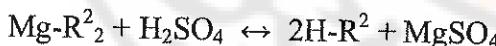
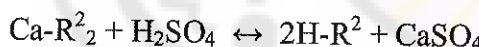
نلاحظ مما سبق أن من المبادلات الكاتيونية ما يستبدل شوارد الكالسيوم والمغزريوم بشوارد الصوديوم، وهذا من شأنه رفع تركيز الأملاح المتحللة في تيار الماء الناتج وانخفاض قساوته، ومنها ما يستبدل هذه الشوارد بشوارد الهيدروجين، وهذا من شأنه رفع تركيز شوارد الهيدروجين وانخفاض قساوته الماء الناتجة. يتم تعديل ارتفاع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

2.4. ريزينات التبادل الكاتيونية الحمضية الضعيفة:

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

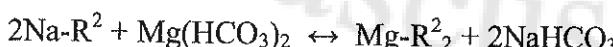
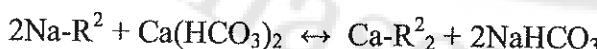


ينشط هذا المبادل بواسطة حمض معدني مثل محلول حمض الكبريت بتركيز (0.5-0.7% w/w) أو محلول حمض كلور الماء (1-4% W/W)، ويمكن أن تترسب كربونات الكالسيوم المتشكلة لدى التنشيط بحمض الكبريت على الريزين مؤدية إلى تخميله. تمثل عملية التنشيط بالمعادلات التالية:

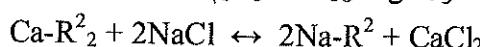


يستخدم بالإضافة للمبادل الكاتيوني الحمضي الضعيف بشكله الهيدروجيني (المذكور أعلاه)، مبادل كاتيوني حمضي ضعيف بشكله الصوديومي، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا المبادل:

دورة التفاعل:



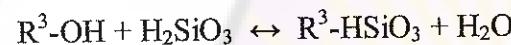
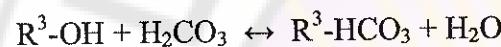
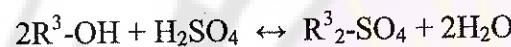
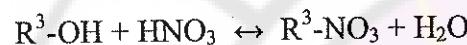
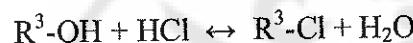
دورة التنشيط: ويستخدم هنا محلول من كلوريد الصوديوم



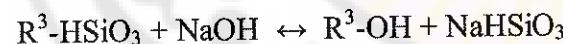
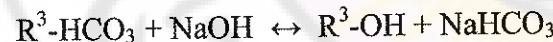
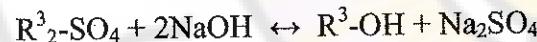
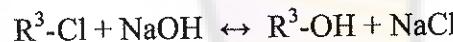
لا تقوم هذه المبادلات بفصل الأملاح المعتمدة، ولا تعمل عند قيم ($\text{pH} < 5$). تستخدم هذه المبادلات في مجالات التطريدة ونزع الكلوية، ويترافق استخدامها مع الريزينات الكاتيونية الحمضية القوية.

3.4. ريزينات التبادل الأنيونية الأساسية القوية:

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

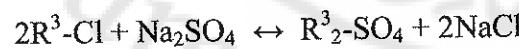


يشتّط هذا التبادل بواسطة محلول مددٍ من ماءات الصوديوم بتركيز (4% w/w) أو (2-8% v/v). يمكن استخدام حمض قوي مثل حمض كلور الماء لإزاحة الحموض الضعيفة المتشكلة بالمعادلين الآخرين. تمثل عملية التنشيط بالمعادلات:

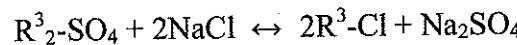


يستخدم بالإضافة للتبادل الأنيوني الأساسي القوي بشكله الهيدروكسيلي (المذكور أعلاه)، تبادلًّاً أنيونيًّاً أساسياً قوياً بشكله الكلوري، ونبين فيما يلي دورة تفاعل ودورة تنشيط هذا التبادل:

دورة التفاعل:

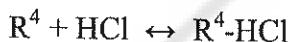


دورة التنشيط: يحوي محلول التنشيط تركيز (1%) ماءات الصوديوم و(10%) كلوريد الصوديوم.

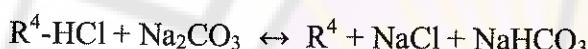


4.4. ريزينات التبادل الأليونية الأساسية الضعيفة:

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 تغير R^4 عن زمرة الأمين الثالثية:

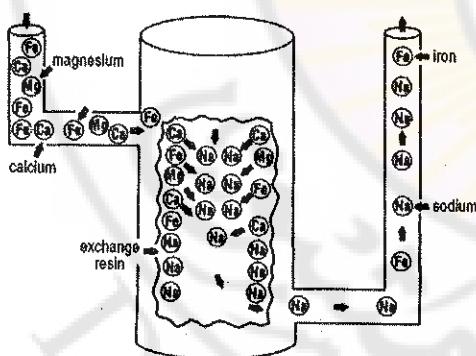


ينشط هذا المبادل بعد استنفاده بواسطة ماءات الصوديوم أو الأمونياك حسب دورة التنشيط التالية:



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

1.5. تطرير المياه (L'adoucissement de l'eau) (Water Softening)



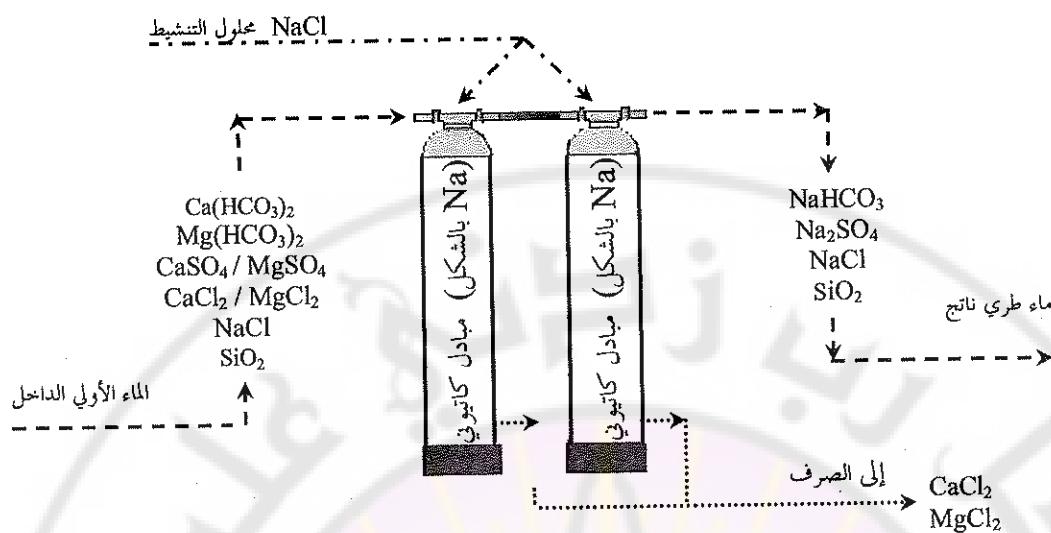
الشكل 2-2

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

تضمن هذه العملية تمرير الماء الحراري على الشوارد المسبيبة للقصاوة (شوارد الكالسيوم والمغزيروم)

حلال عمودٍ حاوٍ على ريزين تبادل كاتيوني حمضي قوي بشكله الصوديومي، فتُستبدل شوارد الكالسيوم والمغزيروم بعدِ مكافئٍ من شوارد الصوديوم (الشكل 2-2). يجب أن ينشط مطري المياه (Softener) عند استئنافه وذلك بتمرير محلولٍ ذي تركيزٍ مرتفعٍ من أملاح الصوديوم مثل كلوريد الصوديوم (الشكل 3-2).

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



الشكل 2-3

تتميز عملية تطهير المياه بعدة فوائد منها:

- موازنة جيدة للشوارد.
- تشغيل بسيط وبتكلفة قليلة.
- لا تشکل منتجات الصرف عيناً كبيراً على البيئة.
- لا يؤثر تغيير سرعة تدفق المياه كثيراً في مواصفات المياه الناتجة.

تستخدم المياه الناتجة عن عملية التطهير في كثير من التطبيقات نذكر منها:

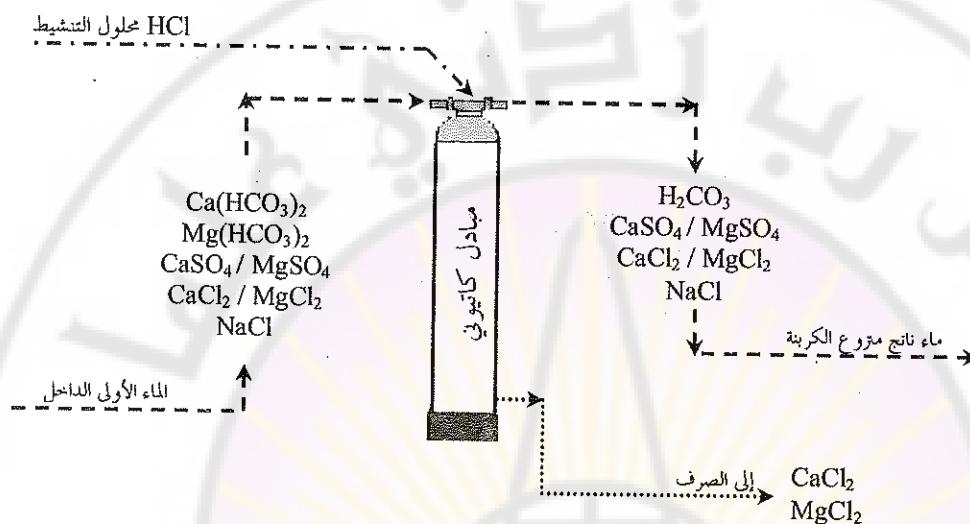
- تجنب تشكيل الكلس في المراجل، المسخنات، الغسالات
- الحد من تشكيل الريد الذي يمكن أن يتشكل بتفاعل شوارد الكالسيوم والمغزنيوم مع الحموض الدسمة في الصابون (الصناعات النسيجية، الغسالات ...).
- تجنب تشكيل البقع الرديعة على الأدوات الرجاحية والمرابيا.
- المعالجة المسبقة لتيار الماء الداخل على وحدة الضغط الأسموزي العكوس لتجنب انسداد أغشيتها.

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

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

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

الكلس على عناصر التسخين في الآلات، كما يؤدي المحتوى الملحي المحفض لهذه المياه إلى الحصول على مكعبات ثلوجية شفافة تماماً وتحمّل بشكل أسرع.



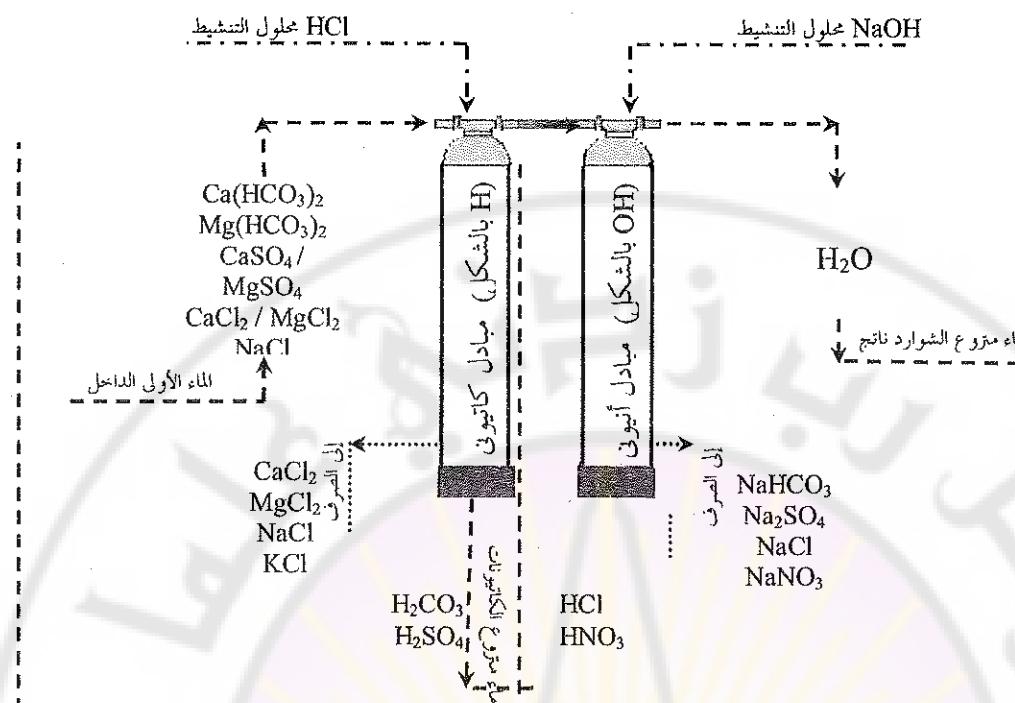
الشكل 4-2

3.5. المياه منزوعة الشوارد (Deionized Water) DIW :

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

1.3.5. سير نزع الشوارد المزدوج (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 مارأً على المبادل الكاتيوني لتبادل جميع الكاتيونات فيه بشوارد الهيدروجين، ثم يتتابع تيار المياه متزوعة الكاتيونات مسيره إلى المبادل الأنيوني لتبادل جميع الأنيونات فيه بشوارد الهيدروكسيل التي تتحد مع شوارد الهيدروجين لتشكيل جزيئات الماء.



الشكل 5

2.3.5. سير نزع الشوارد المختلط (Mixed Bed Deionization)

: (mélangé)

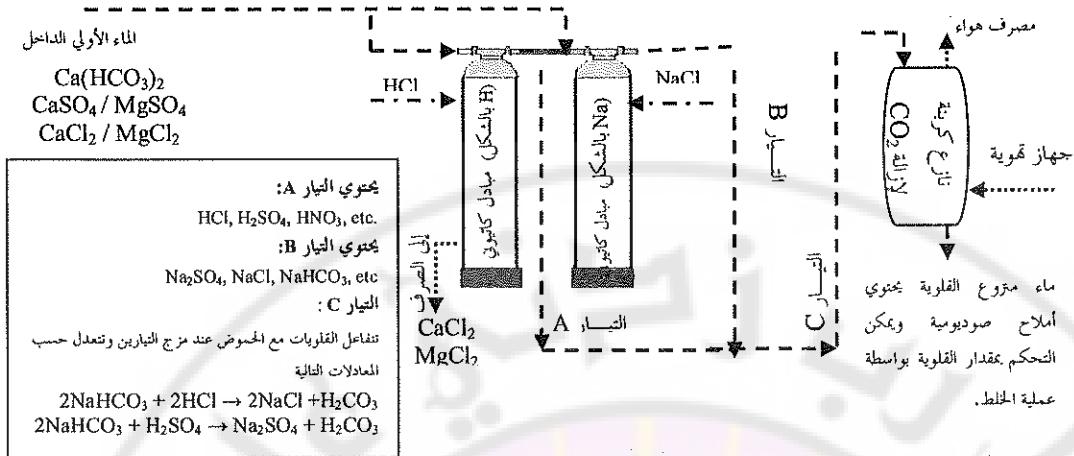
تتكون هذه الوحدة من برج نزع شواردٍ وحيدٍ يحوي بنفس الوقت ريزين تبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني، وريزين تبادل أيوني بالشكل الهيدروكسيلي ممتزجين بشكلٍ جيد /الشكل 6-2/. يجعل مزيج التبادلين هذه الوحدة مكافئةً لسلسلة طوليةٍ من الوحدات مزدوجة السرير السابقة مما يعطي نوعية مياهٍ أ洁ود. ولكن تعتبر هذه الوحدات أكثر حساسيةً تجاه الشوائب الخلوة في تيار الماء الداخل، وتكون عملية تنشيطها (بواسطة حمض كلور الماء/ماءات الصوديوم) أكثر تعقيداً من وحدات السرير المزدوج.

الشكل 6-2

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

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

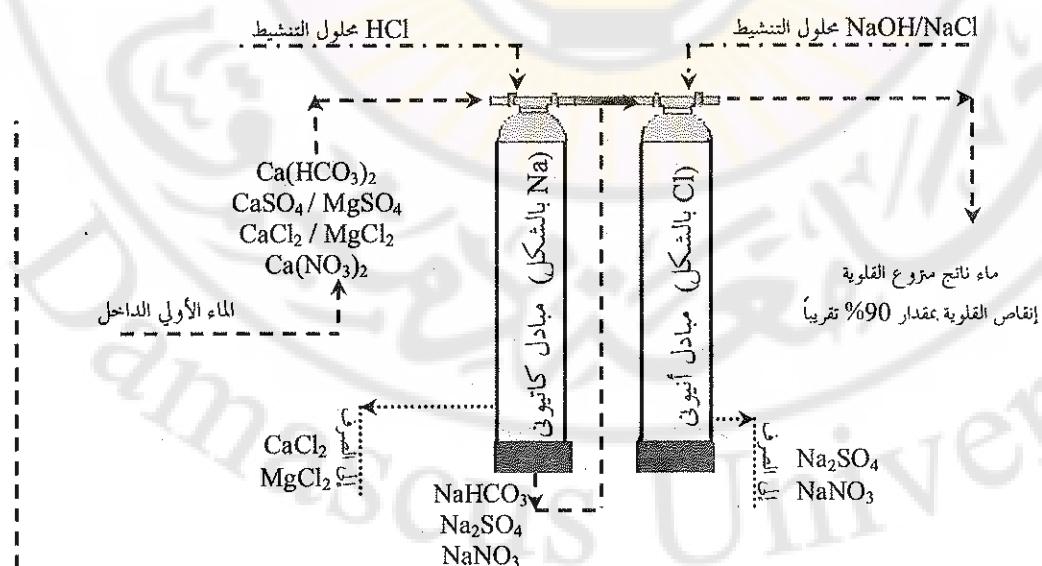
تجمع هذه التقانة بين (ريزين كاتيوني هيدروجيني قوي) وريزين تطهيرية (كاتيوني صوديومي قوي)، ويمكن أن يكون هذان التبادلان في برج واحدٍ بشكلٍ مختلط أو يوضع كلُّ منها في برج منفصل، يتبع ذلك عملية طرد غاز ثاني أكسيد الكربون /الشكل 7-2/. لا تكون المياه الناتجة صالحةً للشرب وإنما للاستخدامات التي يتجنب تشكيل الكلس فيها.



الشكل 2-7

5.5. نزع الكلوية (Déalcalisation) (Dealkalization)

تكون هذه الوحدة من برجين، يحوي الأول ريزين تبادل كاتيوني حمضي قوي بالشكل الصوديومي، بينما يحوي البرج الثاني ريزين تبادل أنيري أساسي قوي بالشكل الكلوري. يتتدفق لقيم المياه مارأ على المبادر الكاتيوني لتتبادل جميع الكاتيونات فيه بشوارد الصوديوم، ثم يتتابع تيار المياه مسيرة إلى المبادر الأنيري لتتبادل جميع الأنيونات فيه بشوارد الكلوريد ليتخرج عن ذلك مياه متزوعة الكلوية تحوي جزيئات كلوريد الصوديوم فقط / الشكل 8-2.



الشكل 2-8

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

تعتبر تقانة التبادل الأنيوني الطريقة الأسهل والأقل كلفة لإزالة النترات من المياه، ويتم ذلك باستخدام ريزين تبادل أنيوني بشكله الكلوري، ينشط هذا المبادل بمحلول ملحى.

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

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

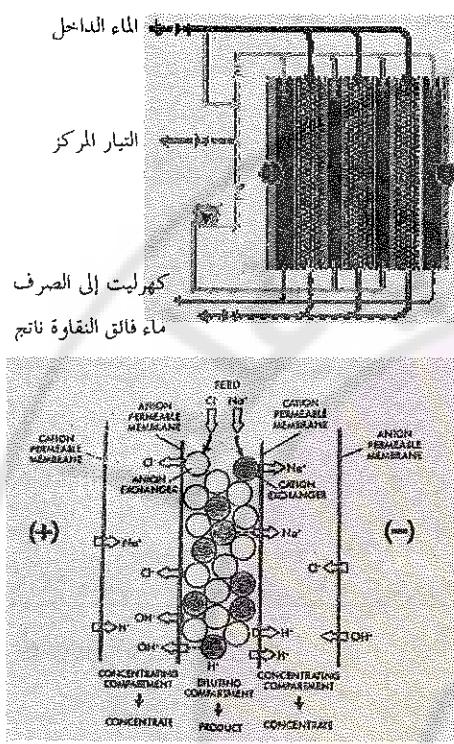
8.5. التعقيم بالتبادل الشاردي (Ion Exchange Disinfection) : (La désinfection par l'échange ionique)

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 حماسي. صممت هذه المبادلات لشحذط الفيروسات، البكتيريا والعوامل الممرضة، وعلى الرغم من أن المبادلات اليودية فعالةً ومناسبة إلا أن ما يحد من انتشارها هو سعرها شديد الارتفاع.

6. تشغيل المبادلات الشاردية: (Operating the shareddion exchangers):

- دورة التفاعل: يتدفق الماء المراد معالجته باتجاه الأسفل عبر سرير المبادل، ويُسْرِر التبادل حتى استئناف 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: تمر المادة المنشطة بالتركيز اللازم بتدفقٍ بطيءٍ وتيارٍ هابطٍ عبر المبادل الخامّل، حيث تتنزع الشوارد المستبدلة خلال دورة التفاعل.
- دورة الغسيل البطيء: يغسل فيها المبادل من بقايا مواد التنشيط بتيارٍ ماءٍ هابطٍ وبطيءٍ.
- دورة الغسيل العكسي ثم دورة الغسيل السريع.

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



الشكل 9-2

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

تعد تقانة EDI تقانةً نزع شوارد مستمرة تجمع بين تقانة التفريغ الكهربائي الغشائي (Electrodialysis) ED والمبادل الشاردي IE.

تتألف هذه الوحدة من عددٍ معينٍ من الخلايا ثنائية الغرفة، موضوعةٌ بين الكترودين. في داخل كل خلية Dilute نوعان من الغرف، غرفة التمديد D (chamber) تحصل من خلالها على الماء متزوع الشوارد، وغرفة التركيز C (Concentrate) لجمع وإزالة الشوارد الملوثة غير المرغوب بها.

يوضع في غرفة التمديد D مبادلٌ شارديٌ مؤلفٌ من مزيج ريزيناتٍ كاتيونية وأنيونية بشكل حبيبات، ويقع هذا المبادل الشاردي بين غشاءين، غشاءً كاتيونيًّا مصممًّا للسماح بمرور الكاتيونات فقط، وغضاءً أنويًّا مصممًّا للسماح بمرور الأنيونات فقط لا يمران حبيبات الماء.

ينشط سرير المبادلات الشاردية بشكلٍ مستمرٍ وذلك بتطبيق تيارٍ كهربائيٍ DC بين الخلايا، حيث يسبب الكمون المتولد انقسام حبيبات الماء لشوارد الهيدروجين وشوارد الهيدروكسيل التي ترتبط في موقع الرizinين الكاتيوني والأنيوني، وتماجر هذه الشوارد أيضاً خلال الريزينات الموافقة بشكلٍ مستمر منجدبةً بواسطة شحنة كلٍّ من الالكترودات لتصل بذلك إلى أغشيتها الموافقة وتندفع منها لتصل إلى غرفة التركيز C، فتحتدم عندئذٍ شوارد الهيدروكسيل وشوارد الهيدروجين مرةً أخرى لتشكيل الماء.

عندما يحتوي تيار الماء الداخل على شوارد ملوثة، تعانى هذه الشوارد تفاعلات استبدالٍ بشوارد الهيدروجين والهيدروكسيل كما يحدث في وحدة نزع الشوارد بالسرير المختلط، ثم تماجر الشوارد الملوثة هذه نحو الأغشية منتقلةً خلال الريزينات حبيبيةً فحبيبةً تندفع عبر الغشاء وتدخل إلى الغرفة C (كما يحدث لشوارد الهيدروجين والهيدروكسيل المذكور أعلاه). تتحجر هذه الشوارد الملوثة في التيار المركز ولا تستطيع المحرجة نحو الالكترودات لأن الأغشية التي تخص الغرف المجاورة تتعرض طرقها. يخرج بعد ذلك التيار 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 عكسي مثلاً، فيجب أن يكون حالياً من الدقائق المعلقة (بسبب عدم وجود إمكانية للغسيل العكسي)، وأن يكون ذا محتوى ملحى غير مرتفع. تزيل مثل هذه التقانة أكثر من 99% من الشوارد لتنجع مياه فائقة النقاوة (18Mohm-Cm) ذات ناقلة ($0.2\mu\text{S}/\text{Cm}$). يزدوج يصل إلى 95-98%， وتزيل 99.5% من الأملاح، 95-99% من السيليكا، 99% CO_2 ، 96% من البور.

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

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

1. مقدمة:

عرفت تقانة التناضح العكسي التي تعتمد على الأغشية نصف النفودة منذ أكثر من قرن مضى، ولكنها لم تصبح تقانةً مستخدمةً تجاريًّا حتى بدايات السبعينيات من القرن الماضي بعد تطوير أغشية خاصة، أما اليوم فتنتشر انتشاراً واسعاً في العديد من التطبيقات الصناعية والمتزيلة.

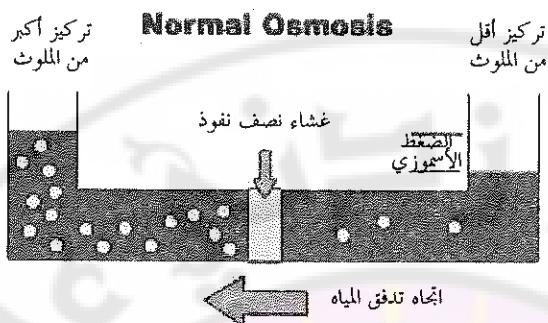
تعتبر تقانة التناضح العكسي تقانةً فزيائيةً بحثة إذا ما قورنت بقانة التبادل الشارדי، ويمكن أن نعرف هذه العملية بأنها عبارةً عن تقنية ترشيح غشاء، يُطبق فيها ضغطٌ مرتفع على السائل الحاوي تركيزاً ملحياً أكبر، ثم إجبار هذا السائل على النفاذ عبر غشاء نصف نفود (Semi Permeable Membrane) (Une membrane semi perméable) من خلال مساماتٍ شديدة الصغر تصل قطرها حتى $(0.0001\mu\text{m})$.

2. مبدأ عمل هذه التقانة:

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

عندما يفصل غشاء نصف نفود بين محلولين مائيين مختلفين من حيث تركيز الأملاح فيما، يتدفق الماء النقي من خلال الغشاء نصف النفود من المحلول الأقل تركيزاً باتجاه المحلول ذي التركيز الملحى 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.

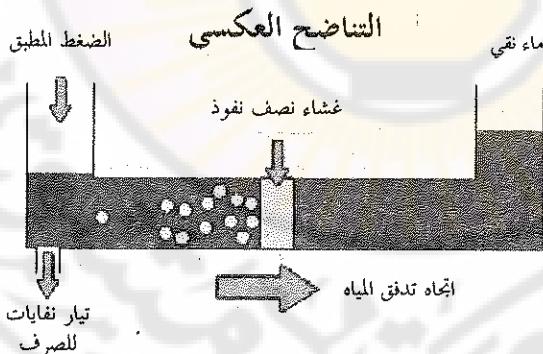
التناضح الطبيعي



الشكل 2-10

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

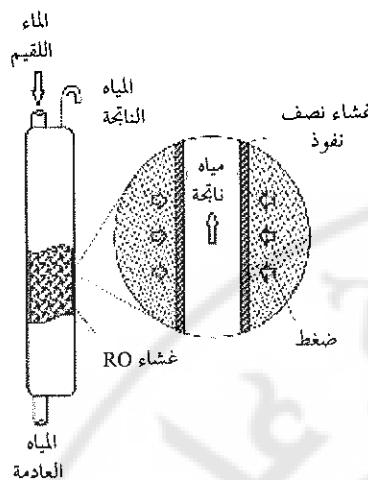
إذا عكستنا العملية السابقة بتطبيق ضغطٍ خارجيٍّ معاكس على المحلول المركزِ كافٍ للتغلب على الضغط الأسموزي، فيتدفق الماء النقي عبر مسامات الغشاء في الاتجاه المعاكس، من المحلول الأقل تركيزاً إلى المحلول ذي التركيز الملحي الأعلى بحيث يبقى المحلول الملحي المركز في الطرف الثاني من الغشاء / الشكل 11-2/، وتدعى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



الشكل 2-11

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

تؤدي مسامات الغشاء نصف النفاذ 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.



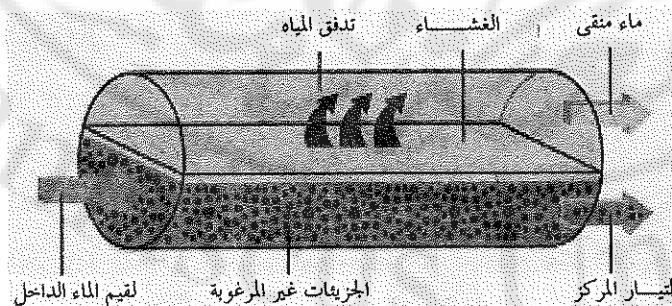
الشكل 2-12

تمنع الشوارد الموجودة في المياه من النفاذ عبر مسامات الغشاء بآلية تتعلق بتكافؤها، حيث تُصد هذه الشوارد نتيجة حدوث تأثيرات عزل كهربائية (Dielectric Interactions)، فتُصد الشوارد ذات الشحنة الأكبر بمسافة أبعد عن سطح الغشاء من الشوارد الأقل منها شحنة مما يجعل التخلص من الشوارد متعددة التكافؤ أسهل من الأحادية. لا تتحجّر 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، تستعمل سلسلة من عدة أغشية تناظر عكسي أو تستخدم تقانة التناظر العكسي ثم نزع الشوارد بالمبادل الشاردي ذي السرير المختلط للحصول على مياه فائقة النقاوة UPW.

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

3.2. الدور الوظيفي:

يندفع الماء اللقيم (Feed Water) عبر غشاء دخول للحماية إلى المعزز حيث يُدفع بالضغط المرافق عبر الغشاء نصف النفوذ. ينفذ الماء النقي متقدماً عبر الغشاء ويمكن استخدامه بشكل مستمر، أما الأملاح المتبقية في محلول المركز تصرف أو يصار إلى توظيفها في استخدامات داخلية بعد تخفيف محتواها من خلال معالجاتٍ مرکزة. يوضح (الشكل 2-13) آلية العمل.

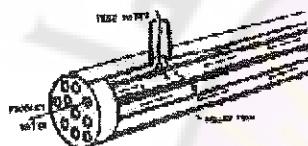


الشكل 2-13

لا يستمر عمل تقانة التناضج العكسي دون إزالة الملوثات التي تسد الغشاء شيئاً فشيئاً بالأملأح والشوائب الأخرى، مما يتطلب زيادة الضغط المطبق أكثر فأكثر لإجبار المياه على المرور عبر مسامات الغشاء. وحل هذه المشكلة، يضم الغشاء نصف النفوذ ليقوم بتجزئة تيار الماء القيم إلى تيارين، تياراً أول بمحرٍ عليه المعالجة ليصبح نقىًّا، وتياراً آخر يستخدم لغسل وإنخراج الدقائق المنبودة من قبل الغشاء.

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

تصنع معظم الأغشية المستخدمة في تقانة التناضج العكسي مصنوعةً من البولي أميد، أو البولي سلفون، أو من أسيتات السيلولوز، وتميز هذه الأغشية بamararيتها العالية وثباتها الكيميائي وسرعة نبذه للأملأح، كما يمكنها العمل ضمن مجالٍ كبيرٍ لـ pH يمتد من (2-12). يوجد نوعان من أغشية الضغط الأسموزي شأنها الاستخدام هما:



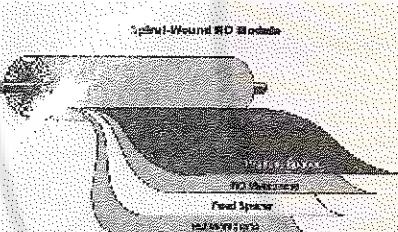
• الغشاء الليفي المجوف /الشكل 14-2.

الشكل 14-2

• الغشاء اللولوي ذو اللفائف (Spiral Wound)

(Membrane): يتتألف هذا الغشاء من عدة طبقاتٍ رقيقةٍ (Thin Layer) مرتبطة بعضها مع البعض الآخر، وملتفةٍ بشكلٍ لولوي حول أنبوبٍ بلاستيكيٍ. ويعرف هذا الغشاء أيضاً باسم غشاء الفيلم الرقيق (Thin Film Composite) TFC.

/الشكل 15-2.



الشكل 15-2

4. المعالجة المسبقة للمياه (Le prétraitement de l'eau) (Water Pretreatment)

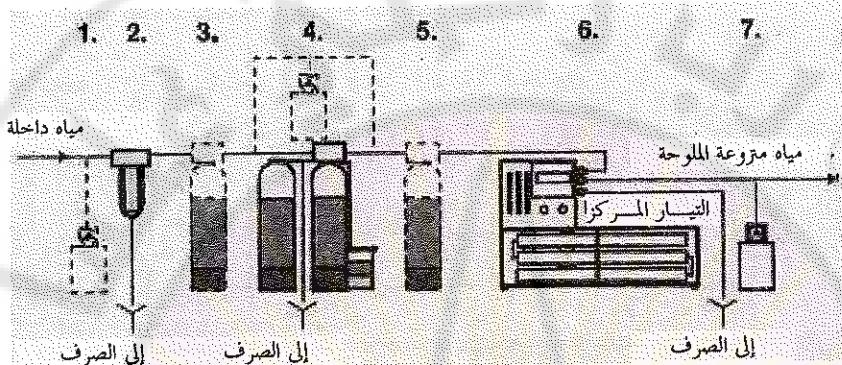
على أغشية RO:

يحتاج الماء قبل معالجته بتقانة التناضج العكسي إلى معالجة مسبقة، ويتعلق هذا بمواصفاته، لذلك لا بد من إجراء التحليل قبل المعالجة. فتحتاج المياه على سبيل المثال إلى معالجة 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 لخطوة معالجة مياه تستخدم تقانة التناضج العكسي مع مراحل 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 تركيز الحديد المنحل في الماء (0.3ppm).
4. أبراج مبادلات شاردية لتنقية المياه لتجنب انسداد الأغشية نتيجة التكليس.
5. مرشح كربوني منشط للتخلص من المحتوى العضوي العالى والكلور الحر المرتفع.
6. وحدة الضغط الأسموزي.
7. ملقم كيميائى لتهيئة المياه للاستخدامات المطلوبة إذا دعت الحاجة.



الشكل 16-2

5. ميزات استخدام تقانة التناضح العكسي وسيئها:

تتميز هذه الطريقة مقارنةً بالطرق التقليدية المستخدمة للحصول على الماء فائق النقاوة بـالميزات التالية:

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

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

6. مجالات تطبيق تقانة التناضح العكسي:

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

- تخلية 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.
- معاجلة المياه المستخدمة في أبراج التبريد.
- معاجلة الماء المستخدم في توليد البخار (المراجل البحرية).
- الاستخدامات الطبية (المشافي).

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

الملوث	مجال معدل النبذ
نترات	83 - 92%
الأملاح المنحلة الكلية	95 - 99%
كبريتات	90 - 98%
صوديوم	87 - 93%

الجدول 1-2

القسم العملي

أولاً: التبادل الشاردي

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

1. الطبقة الحصوية: المولفة من ثلاثة طبقاتٍ حصويةٍ مختلفة الأقطار الأكبر فالأصغر لإزالة الجزيئات الكبيرة.
2. الطبقة الفحامية: لإزالة اللون والرائحة والطعم الذي تسببه الملوثات العضوية.
3. مبادل شاردي كاتيوني.
4. مبادل شاردي أنيوني.

طريقة تحضير العمود:



توضع قطعةٌ من الصوف الزجاجي في أسفل العمود الكروماتوغرافي /الشكل 17-2/، ويملاً العمود بطبقاتٍ سماكة كلٍ منها (2cm)، وهي من الأسفل إلى الأعلى على التسلسل: مبادل أنيوني، مبادل كاتيوني، فحم فعال، ثم ثلاثة طبقاتٍ حصويةٍ بسماكة (5cm). يمرر الماء المقطر من أجل انتفاخ حبيبات الفحم وحببيات المبادلات ولكن تخلص من الفراغات في العمود، ثم يضاف الماء المراد معالجته ويجمع الماء المعالج الناتج. تُحلل المياه قبل المعالجة وبعدها لمراقبة بجاعة عملية المعالجة.

يبين الشكل الجانبي رسمياً توضيحاً لعمود كروماتوغرافي.

الشكل 2-17

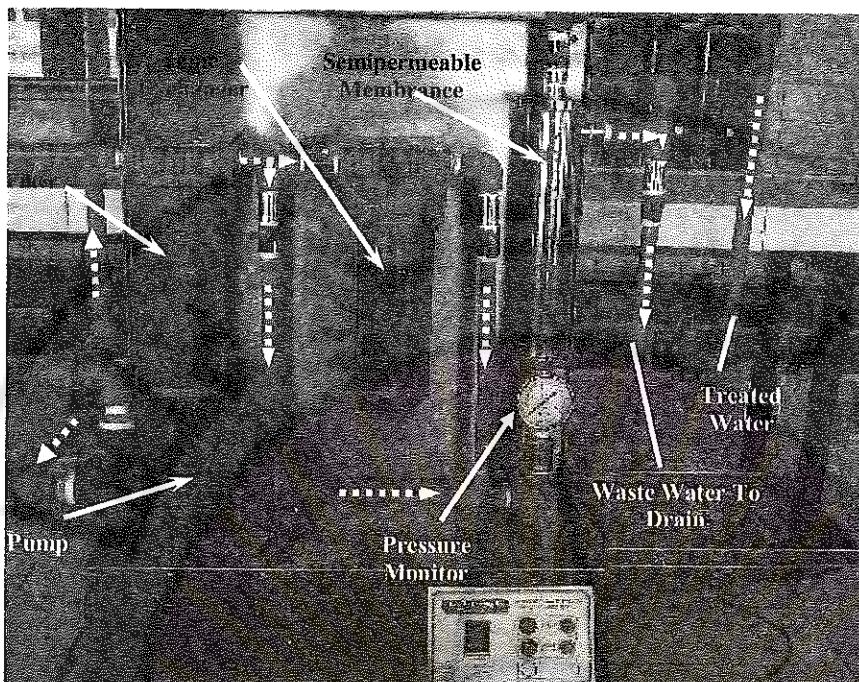
ملاحظة: يجب تجنب ذلك العمود بشكلٍ متراضٍ لكي تؤمن جريانًا مقبولاً للماء المراد معالجته وتماساً جيداً مع المبادلات الشاردية.

ثانياً: التناضح العكسي

يعتمد مبدأ التجربة على ضغط الماء المراد معالجته بوحدة التناضح العكسي خلال مجموعة أغشية (مرشح ليفي، مبادلٌ شاردي) تمثل المعالجة المسقبة قبل دخوله عبر الأغشية نصف التفوذة.

تُحلل المياه قبل المعالجة وبعدها، وتدرس علاقة الضغط (تغير الضغط) بتراكيز الشوارد في تيار الماء المعالج ليتم اختيار الشروط الأمثل للمعالجة.

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



الشكل 18-2

ثالثاً: التحاليل المطلوب إجراؤها

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

1. تحديد القساوة الكلية.
2. تحديد تركيز شوارد الكالسيوم والمعزريوم.
3. تحديد شوارد الكلوريد.
4. تحديد القلوية الكلية وتركيز شوارد الكربونات والبيكرbonates.
5. تحديد كمية الأملاح المتحلة الكلية والتاقلية.

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

رابعاً: تنظيم نتائج التحاليل السابقة

تُنظم النتائج في جدولٍ كالتالي /الجدول 2-2 :

نتائج معالجة المياه بعنقانة البادل الشاردي وبعنقانة التاضر المكسي

The results sheet of water treatment using IE process and RO process
 Papier de résultats du traitement de l'eau en employant le procédé du IE et le procédé du RO

التاريخ:	أسماء المخلين:	المياه بعد المعالجة بالعنقانة التاضر المكسي				المياه قبل المعالجة				التحليل
الضغط المطبق:	الضغط المطبق:	المياه بعد المعالجة بالبادل الشاردي	المياه قبل المعالجة بالبادل الشاردي	المياه بعد المعالجة بالبادل	المياه قبل المعالجة بالبادل	المياه بعد المعالجة بالبادل	المياه قبل المعالجة بالبادل	pH	التحليل	
مع تغير المياه على البادل	دون استخدام البادل	دون استخدام البادل	المياه بعد المعالجة	مع تغير المياه على البادل	المياه قبل المعالجة	دون استخدام البادل	المياه قبل المعالجة	7.2	البيولوغرافية	
المياه بعد المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	المياه قبل المعالجة	7.2	البيولوغرافية	
الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	الميكروبات	7.2	البيولوغرافية	
البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	البيولوغرافية	7.2	البيولوغرافية	
البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	7.2	البيولوغرافية الكيميائية	
البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	البيولوغرافية الكيميائية	7.2	البيولوغرافية الكيميائية	
Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	7.2	Ca ²⁺	
Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	7.2	Mg ²⁺	

	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	TDS
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				

اعدول

70

مذكرة ١

Cation Exchange Resins (Les résines d'échange cationique)

الاستخدام	النوع	العصيدة الشزاردية	الزمرة النفسانية	السادة	ملاحظات
محض طري صوديومي فرجي	$\text{NaP}^{+,\text{IP}}$	$\text{SOB}_{3\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ $\text{NaP}^{(+,\text{IP})}$		بولي ساليفون متداخل فروبي غروبة	رولي مدين فرو سمية عالية ثبوتي محروم عالي سلسلية
محض فرجي (سرير مودوح)	$\text{HP}^{(+) \text{IP}}$	$\text{SOB}_{3\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ $\text{HP}^{(+,\text{IP})}$		بولي ساليفون متداخل فروبي غروبة	كما الساق ولكن بالشكل المغير حجم
محض فرجي (سرير مخدّد)	$\text{HP}^{(+) \text{IP}}$	$\text{SOB}_{3\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ $\text{HP}^{(+,\text{IP})}$		بولي ساليفون متداخل فروبي غروبة	مستوى أعلى من الارتفاعات الشباكية بورن نباتية كمياتية أفضل حصولاً تقاد الأكسجين التشمل
محض فرجي (سرير مخدّد)	$\text{HP}^{(+) \text{IP}}$	$\text{SOB}_{3\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ $\text{HP}^{(+,\text{IP})}$		بولي ساليفون متداخل فروبي غروبة	مرتفعة جداً بمتطلب حمضى نظري يصل إلى $135 \text{ Kg CaCO}_3/\text{m}^3$
محض فرجي شعير	$\text{HP}^{(+) \text{IP}}$	$\text{COOP}^{(+) \text{IP}}$ $\text{HP}^{(+,\text{IP})}$		بولي أكريليك	
محض فرجي علبة صفر	$\text{HP}^{(+) \text{IP}}$ or $\text{NHB}_{4\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ or $\text{NaP}^{(+) \text{IP}}$	$\text{SOB}_{3\text{PB}}^{(+) \text{IP}}$ $\text{NaP}^{(+,\text{IP})}$		بولي ساليفون متداخل فروبي سالمون كبريت	بنية ومستوى كبار من الارتفاعات الشباكية بورن نباتية جيوب حما للضغط الأسموزي والنكبات

جدول 2-3
جدول 2-3

ملحق 2

/جدول 4-2/ جدول يضم أنواع ريزينات التبادل الأيوني

Anion Exchange Resins (Les résines d'échange anionique)

الاستخدام	النوع	العنصر	الأمررة	العنصر	النوع	الاستخدام
نوع الأدلاع (سرد مردوج)	أساس قوي	OHP ^{(-)P} NRP ^{3(+P}	NRP ^{2(+P} OHP ^{(-)P} NRP ^{3(+P} OHP ^{(-)P}	بريلي سالفين مستبدلك	بريلي سالفين مستبدلك	يعتني بجموعات نلالي مثيل بوريل الأمونيوم، فوري بجزء غزيرة مثالية المسامات
نوع الأدلاع (سرد مردوج)	أساس شعيّف	OHP ^{(-)P} NRP ^{3(+P}	NRP ^{2(+P} OHP ^{(-)P} NRP ^{3(+P} OHP ^{(-)P}	بريلي سالفين مستبدلك	بريلي سالفين مستبدلك	يعتني بجموعات أمونيوم ذاتية وأقل منها رابعة، يعطي الانظام الشديد للروابط المتشابكة متقدمة فوري بجزء غزيرة مثالية المسامات
نوع الأدلاع (سرد جاف)	أساس قوي	OHP ^{(-)P} NRP ^{3(+P}	NRP ^{3(+P} OHP ^{(-)P}	بريلي سالفين مستبدلك	بريلي سالفين مستبدلك	فوري بجزء مسلسلة كبيرة الفحص به عند وجود مستويات مرتفعة من الفحص والأوسوزة أو الميكروبية
صيادة عنصرية	أساس قوي	CIP ^{(-)P} NRP ^{3(+P}	CIP ^{(+)P} CIP ^{(-)P}	بريلي سالفين مستدلوك	بريلي سالفين مستدلوك	رخيص كاسح لسمانة الريونات الأيونية اللاحقة، يشطب باستخدام محلول ملحي

جدول 4-2

ملحق ٣

/المدول ٥-٢/ جدول يضم أنواع الملوثات التي يمكن إزالتها بوحدات التناضح العكسي المزيلة

Contaminants removed by household reverse osmosis units
Les contaminants enlevées par les unités d'osmose inversée

الموقع	الملوثات
المشروع	
الموارد والمعدن	الزورنيخ، الألمنيوم، الباريوم، الكلاديوم، الكالسيوم، الكلورايد، الكلورات، الكروم، السحاس، الفلورايد، الحديد، الرصاص، المغذى يوم، المنغنز، الرئيسي، الشرات، البوتاسيوم، الراديوم، الرادون، *، السيلبيوم، النضفة، الصوديوم، الكربونات، الزنك.
مواد العرضية	البترن، *، رياحبي كلوريد الكربون، *، شائي كلور البترن، *، الغولون، *، ثلاثي كلور الإيتيلين، *، ثلاثي هالوميتان الكلكي، *.
الدقائق	الأسيستوس، بعض أنواع المطراثيم.
المبيدات	ثنائي كلور البترن، *، أتراكزن، *، إندريلن، سباعي كلور، الليندان، حماسي كلور الفينول.
	* تكون قادر الكربون المشط مضمنة عادة في وحدات التناضح العكسي والتي يمكن أن تعالج هذه الملوثات

المدول ٥-٢



تقنيات معالجة المياه (2)

دراسة عملية الامتصاص على سطح المكربون النشط 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

القسم النظري

1. مقدمة 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.

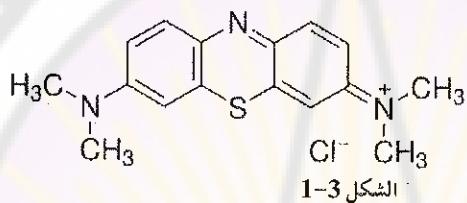
تشكل أغلب الأصبغة مشاكل حادة للنظام البيئي حيث تعد من المركبات السامة والتي تملك خصائص مسرطنة. في العموم، تتصف الأصبغة بصرعوبة تفكيكها الحيوي و مقاومتها للظروف البيئية. تتولد المياه العادمة عن الصناعة النسيجية نتيجة مرحلة غسل وقصر الألياف الطبيعية، وعن مراحل الصباغة والإنهاء. نظراً إلى التنوع الكبير للألياف والأصبغة والمواد المساعدة المستخدمة، فإن هذه المراحل تنتج مياه عادمة غنية بالمواد الكيميائية المعقدة والمتعددة، والتي لا يمكن معالجتها على نحوٍ كافٍ بواسطة محطات معالجة المياه 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 و زمن التعرض.
- تلون المياه السطحية.
- قابليتها لامتصاص وعكس ضوء الشمس الداخل إلى المياه مما يؤثر في نمو الجراثيم ويشبه نشاطها الحيوي.

- تعانى الأصبغة في المياه العادمة تغيراتٍ كيميائية وحيوية تستهلك حلامها الأكسجين المنحل من المياه وتخرّب الحياة المائية.
- تملك الأصبغة قابلية لمحجز شوارد معدنية مسمية (/ 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 الحاليل المائية كالمحلول الكهربائيات ليشكل شاردة أزرق الميتيلين الموجبة وشاردة الكلوريد السالبة. يبين الشكل 3-1 الصيغة الكيميائية لصباغ أزرق الميتيلين.



2. مقدمة عن عملية الامتراز (Introduction about Adsorption process)

بدأت تقنية الامتراز تفرض نفسها بسرعة كتقنية واحدة لإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من التيارات المائية. يمكن أن تصنف عمليات الامتراز بأنها فيزيائية أو كيميائية حسب طبيعة قوى الترابط، فعندما يحدث الامتراز دون وجود أي تفاعل كيميائي مرافق، فيصطلح على تسميته عموماً بالامتراز الفيزيائي (Physisorption)، والذي ينشأ كنتيجة 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 التأثيرات الأخرى الموجودة وتشكل الجزء الأكبر المحتمل في الروابط بين المادة المازة (Adsorbate) والمادة الممتزة (Adsorbent). تؤثر العديد من العوامل في الامتراز الفيزيائي منها: خواص المادة الممتزة (الحجم الجزيئي Molecular size، درجة الغليان، الكتلة الجزيئية، القطبية)، وخصائص سطح المادة المازة (القطبية، حجم المسام، والسطح النوعي).

إذا حدث تأثير كيميائي بين المادتين الممتزة والمازة، فيشار إلى ذلك بالامتراز الكيميائي (Chemisorption) والذي يتشكل نتيجة لمشاركة الالكترونات بين جزيئات المادة الممتزة وسطح المادة المازة لتشكل رابطة كيميائية مشتركة ذات طاقة عالية. يقتصر الامتراز الكيميائي على امتراز طبقة وحيدة من الجزيئات على السطح، كما يمكن أن يُتبع بطبقات إضافية لجزيئات تمترز فيزيائياً.

3. آلية الامتراز (Adsorption Mechanism)

يمدد الامتراز خواص عده مواد بقدرها على تثبيت مركبات (الغازات، الشوارد المعدنية، والمركبات العضوية...) على سطوحها بشكل أكثر أو أقل عكوسية بمحوث انتقال 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 الامتراز على العوامل التالية:

- السطح المتشكل أو السطح النوعي للمادة المازة. تمتلك المواد الصلبة في الأوساط الطبيعية (مثل الطين، السيليكا) سطحًا نوعيًّا متغيرًا مع الحالة الفيزيائية والكيميائية للوسط المائي (مثلاً pH، طبيعة الكايتون المرتبط، إشباع السطح بالمركبات العضوية...). تملك المواد المازة المستخدمة صناعيًّا (بشكل رئيسي الفحوم المنشطة) سطحًا نوعيًّا ضخمة (m^2/g 600 – 1200) وميزات مسامية قوية جدًّا.
- طبيعة الرابطة بين المادة المازة والمحترة، هذا يعني الطاقة الحرية G بين موقع الامتراز والجزء من المركب الذي يكون على تماسٍ مع السطح.
- زمن التماس بين الصلب والمذاب. يوجد عند التوازن تبادل ديناميكي بين الجزيئات المحترة على السطح وتلك التي بقيت في المحلول.

حاولت العديد من النظريات تمجيد العلاقة القائمة بين كمية الجزيئات المحترة على سطح المادة المازة (g/m^2) وبين الكمية عند التوازن (راجع الفقرة 4).

4. التوازن الامترازي ومنحنيات الامتراز:

تعد دراسة التوازن الامتراري متساوي درجة حرارة مفيدة في تحديد سعة الامتراز العظمى للمادة المحترة على مادة مازة معينة. إن التوازن الامتراري مفهوم ديناميكي، ويتحقق عندما يتساوى المعدل الذي تمتز به الجزيئات على السطح مع المعدل الذي تنتز به عن هذا السطح. عند حدوث التوازن، لا يحدث تغير في تركيز المادة المذلة على سطح المادة الصلبة أو في المحلول المائي. يتعلق التوازن الامتراري بشروط الجملة ككل والتي تشمل: طبيعة وتركيز المادة المحترة، طبيعة وتركيز المادة المازة، الخل، درجة الحرارة، pH.

في العموم، تتضمن سعة المادة المازة اتجاه مادة محترة معينة تأثر ثلاثة عوامل هي:

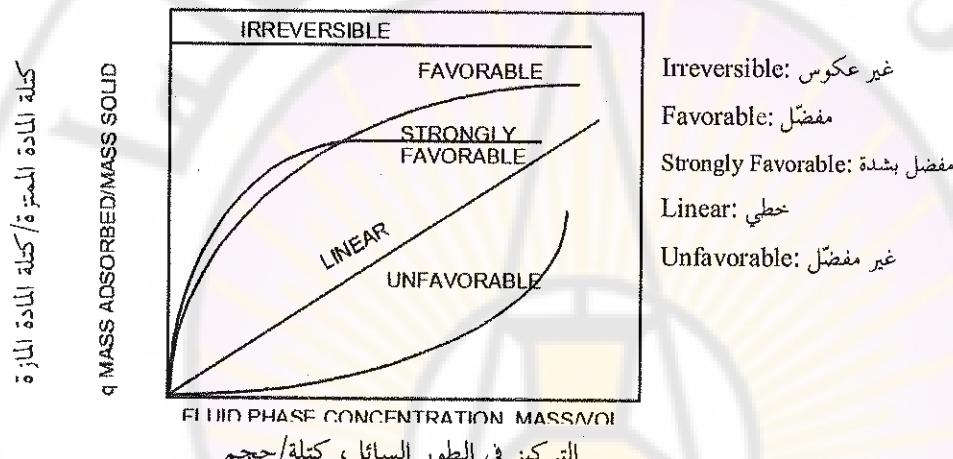
- تركيز المادة المحترة في طور السائل C_e .
- تركيز المادة المحترة في الطور الصلب q_e .
- درجة حرارة النظام T .

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

التوازن بالتركيز في السائل وبالكمية الممتدة بدرجة حرارة ثابتة. يقدم شكل منحنى الامترار متساوي الدرجة معلوماتٍ عن تجانس وعدم تجانس السطح الماز. يعد كلُّ من منحنى Langmuir ومنحنى Freundlich من أهم هذه المنحنيات.

يمكن الحصول على الكمية الممتدة عند التوازن من المعادلة البسيطة التالية: $q_e = [(C_0 - C_e) V] / M$

حيث q_e كمية المادة الممتدة عند التوازن (mg/g)، C_0 التركيز الابتدائي للمادة في الطور السائل (l)، M تركيز المادة في الطور السائل عند التوازن (mg/l)، V حجم محلول (L)، M كتلة المادة المازة الجافة المستخدمة (g).



(Kenneth 1990) 2-3

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 الممتدة عند التوازن (mg/g)، C_e تركيز المادة في الطور السائل عند التوازن (l)، q_m كمية المادة الممتدة اللازمة لإملاء طبقة وحيدة من سطح المادة المازة (mg/l)، K_L ثابت للتوازن الامتراري Langmuir (L/mg).

يفترض هذا النموذج حدوث الامترار على سطح متتجانس للمادة المازة ذي موقع متشابه والتي تكون متاحة بشكلٍ متساوٍ ومتقاربة بالطاقة مع أي موقع يحمل نفس العدد من الجزيئات ولا وجود لقوى تأثير بين جزيئات المادة الممتدة. تشمل المعادلة المبينة الشكل الخطى لمعادلة Langmuir

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

يمكن التأكد من صلاحية نموذج Langmuir برسم منحنى بيانٍ خطى لـ C_e/q_e بدلالة C_e . من أجل عملية الامترار وفق نمط Langmuir، يمكن تصنيف تأثير شكل منحنى متساوي الدرجة على

الامترار فيما إذا كان مفضلاً Favorable أو غير مفضلاً Unfavorable وفق مصطلح R_L وحسب المعادلة

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

حيث R_L عامل الفصل الثابت عدم الأبعاد، C_0 التركيز الابتدائي محلول المادة (mg/l)، K_L ثابت شكل المنحنى متوازي الدرجة حسب الجدول التالي (جدول 3) :

نوع المنحنى متوازي الدرجة	R_L
غير مفضلاً	$1 < R_L$
خطي	$1 = R_L$
غير عكوس	$0 = R_L$
مفضلاً	$0 < R_L < 1$

الجدول 3

2.4. فوژج Freundlich متوازي درجة الحرارة:

يفترض نمط Freundlich متوازي الدرجة حدوث الامترار على سطح غير متجانس في موقع ذات طاقة امترار مختلفة ومع موقع غير متماثلة الامترار والتي لا تكون متاحة دائمًا. رياضيًّا، يوصف هذا النمط معامل 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 المتزنة عند التوازن K_F (mg/g)، $1/n$ ثابت Freundlich واحدته (mg/g)(L/g)ⁿ. تتعلق قيم K_F بسعة الامترار، بينما تتعلق قيمة $1/n$ بشدة الامترار. يمكن أن يمثل نمط Freundlich بالشكل الخطى

حسب المعادلة :

$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$

يعطي منحنى $\ln q_e$ خطًا مستقيماً، وتحدد قيمة K_F من تقاطع الخط مع محور العينات، أما قيمة $1/n$ فتحدد من ميل هذا المستقيم.

5. الفحم المنشط (Activated Carbon / Le Charbon Actif)

1.5. مقدمة: يستخدم الفحم الفعال كمادة مازة لإزالة العديد من الملوثات نتيجة لسعته الامترارية العالية، وبعد من المواد المازة الأكثر استخداماً خصوصاً لإزالة الفينولات، المبيدات، الأصبغة الحمضية والقاعدية، المعادن الثقيلة، والاسترات المنكهة من التيارات المائية. بالمقابل، يملك الفحم الفعال تكاليف تشغيل مرتفعة نسبياً، ومشاكل في إعادة تنشيطه، بالإضافة لصعوبة فصله عن التيار المائي بعد انتهاء المعالجة.

تظهر التجربة أن الفحوم المشبطة مواد مازة في مجال واسع جداً، حيث ترتبط معظم الجزيئات العضوية على سطوحها، تكون جزيئات أخرى سلسلة الارتباط مثل الجزيئات الأكثر قطبية والخطية

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

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

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

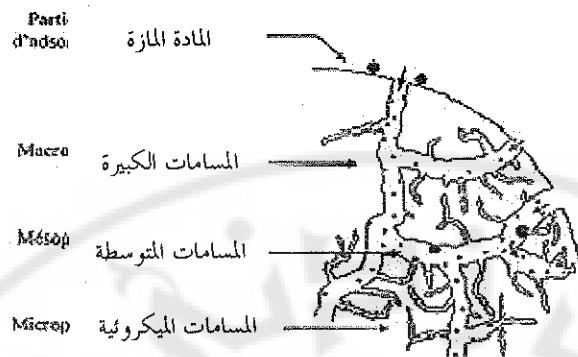
- تخفيف المادة الأولية.
- تفحيم خلال 5 إلى 6 ساعة بدرجة حرارة 600°C - 500 مدار إزالة المادة العضوية المتطايرة الموجودة داخل الشبكة الكربونية.
- التنشيط تحت ضغط جوي مراقب بدرجة حرارة 1000°C - 350 خلال 24 إلى 72 ساعة والتي تسمح بتطوير السطح الداخلي للمادة من خلال إزالة بقايا التحليل الحراري المسؤول عن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

أما الطريقة الكيميائية، الأكثر حداًثة، فتعتمد على إجراء مرحلة واحدة، التفحيم والتنشيط معًا بدرجة حرارة من 600°C - 400 بوجود مادة مخففة 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 للفحوم المنشط: أظهرت نتائج تحليل حيود أشعة X أن الوحدة الأساسية للفحوم المنشط مماثلة لتلك التي من الغرافيت، وأنه يمتلك بنية هيكل رقائقي يبلغ التباعد بين الصنافع 3 أنغستروم وهو أكبر من الغرافيت بسبب وجود حلقات غير متجانسة في نهاية الشبكة، وبفضل عملية التنشيط يكون السطح والحجم المسامي متتطور بشكل كبير.

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

- المسamas الكبيرة Macropore (قطر أكبر من 50 nm): لا تلعب دوراً خاصاً في عملية الامترار لكنها تسمح بالدخول إلى الشبكة المسامية الداخلية.
- المسamas المتوسطة Mesopore (قطر يتراوح بين 50-2 nm): وهي مسامات انتقالية مرتبطة بالمسamas الكبيرة والتي تضيّط مرور المادة المتررة نحو المسام المكروئي (الدقائق).
- المسام المكروئي (الدقائق) Micropore (قطر أصغر من 2 nm): وهي الجزء الأكبر أهمية في السطح النوعي الإجمالي والتي تمثل 95% منه، وتساهم بشكل كامل بآلية الامترار.



الشكل 3-3 (Kenneth 1990)

4.5. أشكال الفحم المنشط: تتوفر الفحوم المنشطة بشكلين:

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

تتراوح حبيبة الفحم بشكل مسحوق من ($50 - 10 \mu\text{m}$) ويستخدم بشكل عام بالاشتراك مع معالجات تنقية المياه، يضاف بشكل مستمر إلى الماء مع الكواشف الخاصة بعملية التنفف، حيث يتم احتواه في التندفات ليستخلص بعد ذلك من المياه مع هذه التندفات.

من ميزات استخدام الفحم المنشط بشكل مسحوق:

- رخص ثمناً عمرتين أو ثلاث مرات من الفحوم بشكلها الحبيبي.
- إضافة كميات زائدة ممكنة في الطاقة المتقدمة من التلوث.
- توظيفه يحتاج فقط لاستثمار مبسط عندما تتألف وحدة المعالجة من مرحلة التخمير — التنفف — التصفية.
- يمكن من الحصول على حرکية امتياز سريعة وسطح فعال كبير.
- يدعم عملية التصفية عن طريق زيادة تشكل التندفات.

من سلبيات استخدام الفحم المنشط بشكل مسحوق:

- من غير الممكن إعادة تشبيطه 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 (Granulated Activated Carbon) GAC

تغير الخصائص الفيزيائية للفحوم المنشطة الحبيبية بشكلٍ كبير حسب المنتجات. تعدد معرفة هذه المعاير ضرورية من أجل اختيار الفحم وكذلك تطبيقه في المجال المراد.

5.5. التطبيقات الرئيسية للفحم المنشط في معاجلة المياه:

1.5.5. تكثير ومعاجلة مياه الشرب أو المياه الصناعية لنقاوة عالية: يمتاز الفحم المنشط

المركبات العضوية المنحلة التي لم تتحطم حيوياً بشكلٍ طبيعي مثل الملوثات المكرورة، المواد المسبيبة للرائحة والطعم، وكذلك بعض آثار المعادن الثقيلة في المياه. ويمكن أن يستخدم الفحم المنشط بشكله الحبيبي لهذا الغرض أيضاً.

2.5.5. معاجلة 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 المعاجلة الثالثة لمياه الصرف الصحي أو الصناعي: يربط الفحم المنشط المركبات

العضوية المنحلة والمترفرفة في بداية المعاجلة الحيوية ويسمح بزيادة كبيرة للـ COD المتبقى.

6.5. تنشيط الفحوم: بما أن الفحم المنشط منتج غال، فسيكون استبدال الفحم المشبع باهظاً في أغلب

الأحيان، ولذلك، يلجأ إلى تنشيط هذا الفحم. طورت ثلاثة 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: يجب التسخين حتى 800°C تحت ضغط جوي مضبوط لإشعاع

الفحم و يؤدي إلى الانحلال الحراري واحتراق المركبات العضوية المترسبة. إن هذه الطريقة هي

الأكثر استخداماً لأنها تسمح بتنشيط الفحم بشكل جيد، لكن لها سلبيات:

- تحتاج معداتٍ خاصة، حيث يجب استخدام فرن بمقدار طوابق بجهاز لضبط

الضغط الجوي ودرجة الحرارة ونظام تخفيف عند مدخل الفرن، وتزيد 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 دوغمونت طريقةً تعتمد على فعل الحالات بدرجة حرارة

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 و كواشف قلوية) يؤدي إلى تشكل مادة مقطرة حيث يجب استعادة الملح بالتقشير، ثم نحطم الملوثات بالترميم بشكل يكون من غير الممكن 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 والأكسيد المعدنية المختلفة سطواً حاً نوعية معتمدة (300- $400 \text{ m}^2/\text{g}$)، تميز هذه المواد الصلبة بامترارٍ أكثر انتقائياً من الفحوم المنشطة. ترتبط قدرها على الامترار بشكل وثيق بالـ pH ومسامتها المتوسطة.

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



القسم العملي

هدف التجربة إلى دراسة فعالية عملية الامتراز على الفحم المنشط في معالجة المياه العادمة الصناعية الناتجة عن الصناعة النسيجية، للتخلص من صباغ أزرق الميتيلين، ويعتمد مبدأها على إجراء سلسلة من تجارب الامتراز في درجة حرارة ثابتة مع تغيير كمية كلٍ من المادة المازة (الفحم) والمادة المراد امترازها (أزرق الميتيلين) ثم رسم منحنيات الامتراز متساوي الدرجة ومناقشتها. ودراسة تأثير pH محلول الصباغي في جودة الامتراز.

أولاً: تحضير محلول الصباغي:

1. يُحضر (500 ml) من محلول صباغ أزرق الميتيلين بتركيز معلوم.
2. يُحدد طول موجة امتصاص الأعظمي λ_{max} لهذا محلول، ويسجل قيمة امتصاصيته.
3. تُجهز سلسلة عيارية مناسبة من محلول الصباغي السابق وتقيس امتصاصيتها عند λ_{max} .
4. يُرسم خطٌ بياني يمثل علاقة امتصاص محليل السلسلة العيارية بدالة تركيز كلٍ منها.
5. يحضر من محلول الصباغ الأساسي ثلاثة محليلات صباغية بتركيز أخفض وتقيس امتصاصيتها كلٍ منها وتسجل.

ثانياً: إجراء عملية الامتراز:

1. يوزع (300 ml) من محلول صباغ أزرق الميتيلين الأساسي في ستة أوعية من الأوعية المخصصة للتجربة (في كل وعاء 50ml)، ثم يضاف إلى كلٍ منها كمية محددة مختلفة من الفحم المنشط.
2. يوضع (50ml) من كل صباغ محضر من الصباغ الأساسي في وعاء من الأوعية المخصصة للتجربة، ثم يضاف إلى كلٍ منها كمية محددة متساوية ومساوية لأحدى الكميات المستخدمة في الخطوة السابقة.
3. توضع الأوعية جميعها في جهاز مزج مناسب لمدة ساعتين.
4. بعد الانتهاء، تنقل المحاليل إلى مثفلة لفصل الفحم عن محلول.
5. تقيس امتصاصية محلول بعد الامتراز عند λ_{max} .
6. ترسم منحنيات الامتراز متساوي الدرجة.

ثالثاً: تنظيم النتائج:

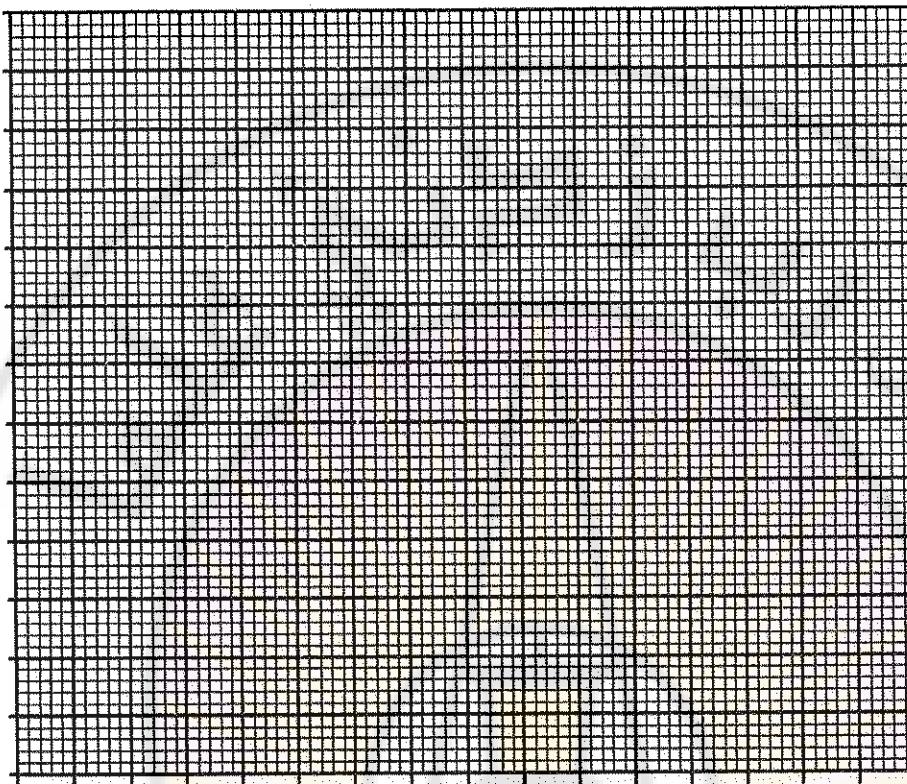
تُنظم النتائج في جدولٍ كالتالي:

معالجة المياه العادمة الملوثة بالأسيتات بعملية الأميدار على سلم الفئه المدخل

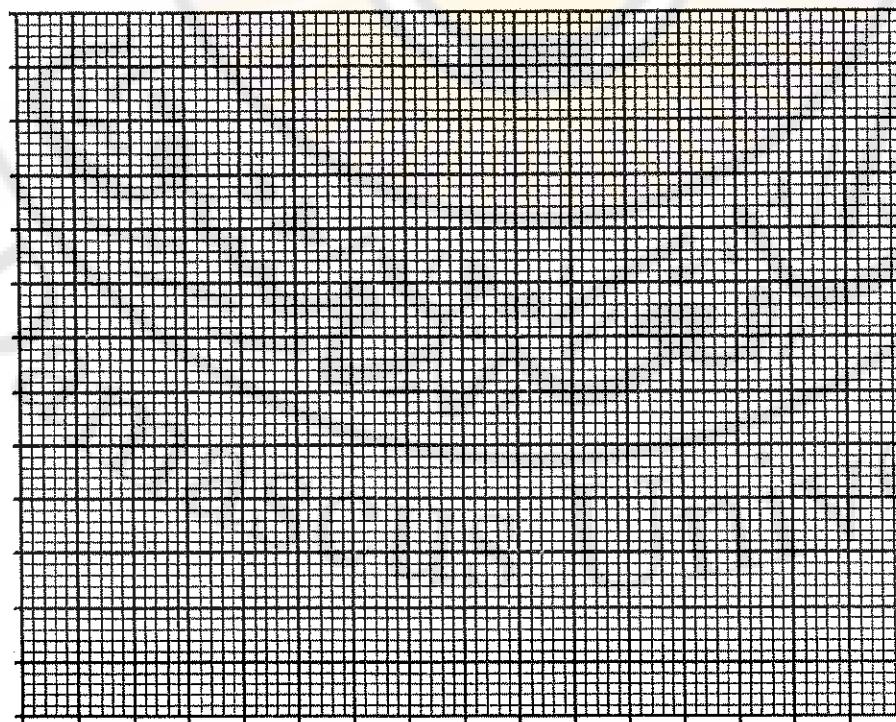
التاريخ:	أسماء المخلين:		
Abs =	$\lambda_{\max} =$	nm	المحلول الصباغي الأساسي: mg/l
Abs =	$\lambda_{\max} =$	nm	المحلول الصباغي (٢): mg/l
Abs =	$\lambda_{\max} =$	nm	المحلول الصباغي (٣): mg/l
Abs =	$\lambda_{\max} =$	nm	المحلول الصباغي (٤): mg/l
الامتصاصية	التركيز (mg/l)	السلسلة العيارية	
		1	
		2	
		3	
		4	
		5	
تركيز المادة في الطور الصلب (mg/g)	التركيز المتبقى في السائل (mg/l)	الامتصاصية	عينة محلول المعاج

الاستنتاجات:

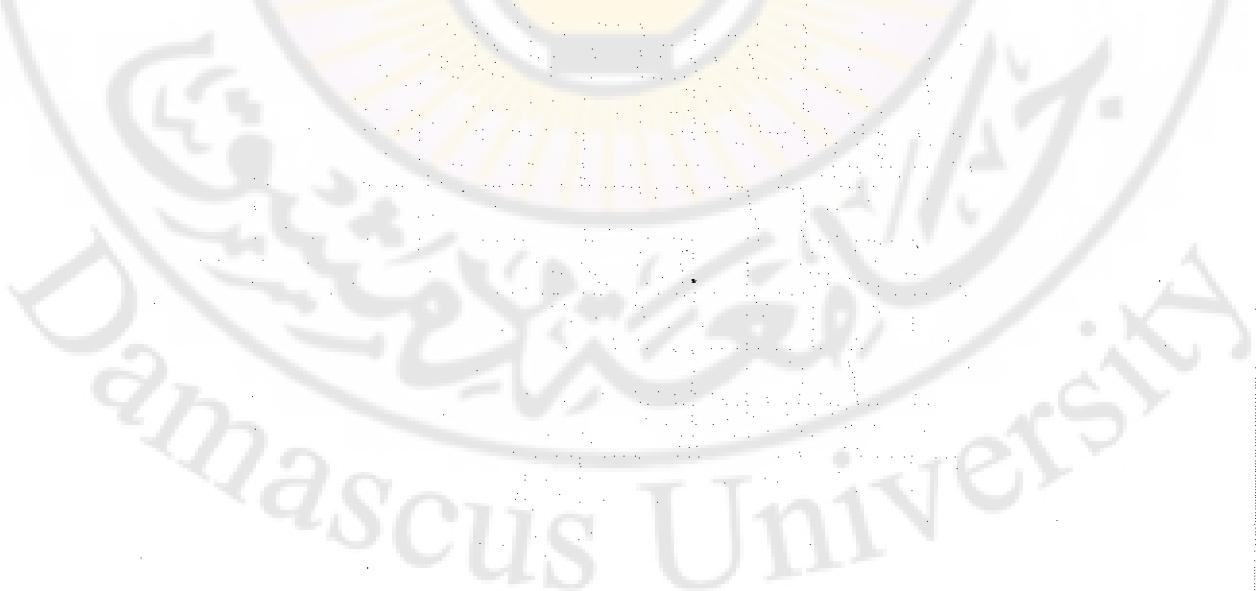
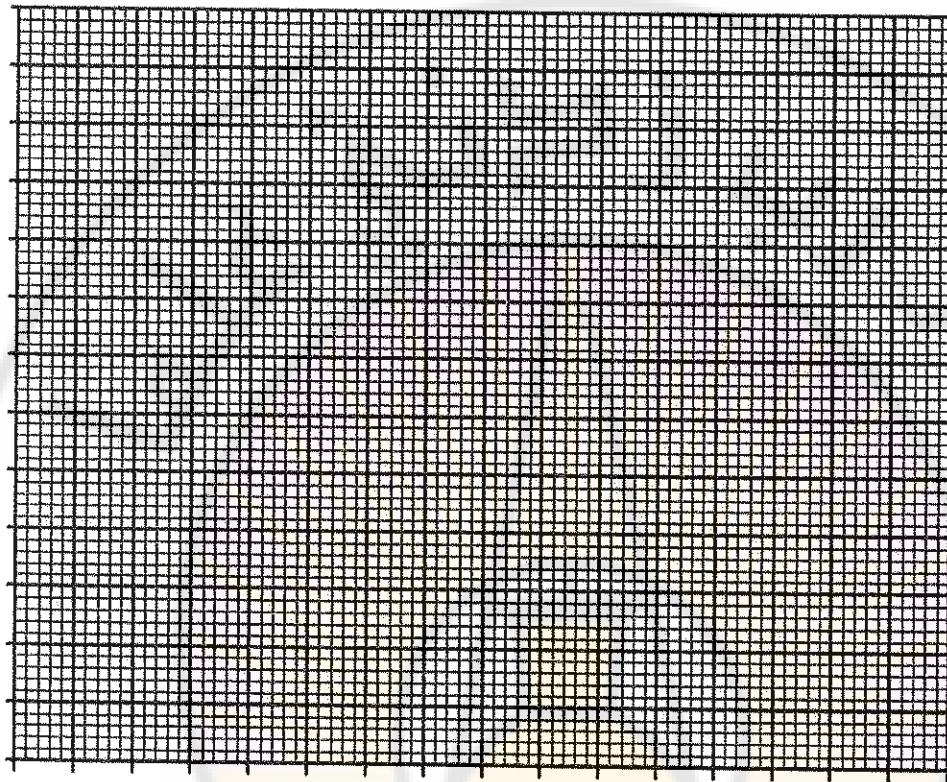
تشيل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



منحي Langmuir متساوي درجة الحرارة



منحنى متساوي درجة الحرارة **Freundlich**



تقنيات معالجة المياه (3)

معالجة المياه العادمة الملوثة بالمواد الكيميائية العضوية

تقنية التهكيم المقطعي الشوكي المؤكسد

Treatment of Waste Water Using Photocatalytic Oxidation Process

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

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction)

أصبح التلوث البيئي بالمواد الكيميائية مشكلة عالمية وجدية، وبما أن مصير العديد من الملوثات العضوية، (كالأصبغة، المواد الفعالة سطحياً، المبيدات، الفينولات وغيرها) التي تنتج عن صناعات مختلفة (كالصناعات الغذائية والنساجية) أو حتى مياه الصرف الناتجة عن الاستخدامات المنزلية، يؤول إلى الأنهار والبحيرات وأحياناً يتسرّب إلى المياه الجوفية، فتساهم هذه المواد بكمياتها التي تفوق الحدود المسموح بها ببطء ضغطاً شديداً على النظام البيئي المائي.

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

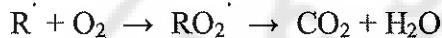
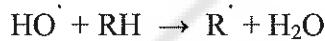
2. المبدأ العام لتقنيات الأكسدة المتقدمة (General principle of AOPs)

: (générale de l' AOPs)

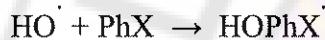
تعتمد جميع تقنيات الأكسدة المتقدمة على توليد جذور الهيدروكسيل ($\cdot\text{HO}$) التي تملك كمون أكسدة (+2.8V) يجعلها كمؤكسد أقوى حتى من الأوزون الذي يملك كمون أكسدة (+2.07V)، كما تتميز هذه الجذور بعدم انتقائيتها وبالتالي تفاعಲها مع معظم المركبات العضوية. تُعد جذور الهيدروكسيل

المتولدة ذات القدرة المؤكسدة القوية المسئولة الأولى عن أكسدة المركبات العضوية من خلال المشاركة في التفاعلات التالية:

1.2. سحب الهيدروجين من المركب العضوي: لتحول جذور عضوية تتفاعل مع الأكسجين الجزيئي مشكلة جذور البيروكسين التي تبدأ سلسلة من التفاعلات الجذرية تؤدي في نهايتها إلى تحلل كامل للمركب العضوي حسب التفاعل العام:



2.2. تفاعلات الضم الإلكتروفilia: وذلك عند وجود الحلقات العطرية في المركبات العضوية حسب التفاعل:



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



بما أن جذور الهيدروكسيل شديدة التفاعلية وقليلة الثبات لذا لا بد من تشكيلها في أثناء التفاعل من خلال تفاعلات ضوئية 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 مصايد الأشعة فوق البنفسجية UV. يمكن حل هذه المشكلة عند الاستفادة من الأشعة الشمسية ، ينبع ذلك من طبيعة كل من طرفي:

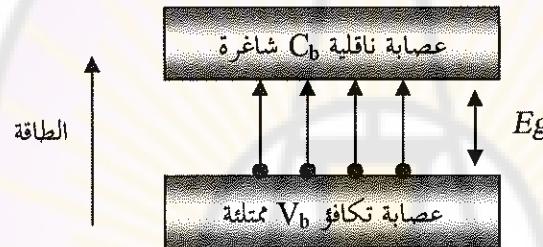
- الأكسدة الضوئية الحمزية الامتحانسة بوجود أنصاف التوابل.
- الأكسدة الضوئية الحمزية المتجانسة بوجود كاشف الفوتوفيتون.

تعتمد هذه التقانات بشكل رئيسي على تفاعلات التفكك المؤكسد، وذلك بمشاركة الأشعة أو الماء الأكسجيني اللذين يساعدان على تشكيل جذور عضوية عند تشيع المركبات العضوية، أو عند تفاعل هذه المركبات العضوية مع جذور الهيدروكسيل وبالنتيجة يمكن لهذه الجذور المتراكمة التفاعل مع الأكسجين المنحل لنحصل ومن خلال جذور البيروكسيل والبيروكسيد المتراكمة على تفكك كاملاً للمركبات العضوية.

3. تقانات الأكسدة المتقدمة على الأشعة فوق البنفسجية - تقانة UV/TiO_2

1.3. خطة عن أنصاف النوافل (Semiconductors)

هي عبارة عن أجسام صلبة ذات روابط مشتركة ، عصابة التكافؤ (Valance Band) فيها تامة الامتناء وعصابة الناقلة (Conductance Band) فيها حالة تماماً في درجة الصفر المطلق. وتكون فجوة الطاقة E_g (Energy Gap) ما بين عصابة التكافؤ وعصابة الناقلة صغيره إلى حد كافٍ، بحيث يمكن إثارة عدد كبير من الإلكترونات (حرارياً مثلاً) من عصابة التكافؤ V_b إلى عصابة الناقلة C_b حتى في درجة حرارة الغرفة أحياناً، وتسمى عندها هذه الأجسام بأنصاف نوافل حرارية. يبين الشكل 4-1/ عصابة نصف الناقل.



الشكل 4-1

تختلف الإلكترونات المثارة من (V_b) إلى (C_b) وراءها ثقباً (h^+) في (V_b) حيث تشارك كل من الإلكترونات والثقوب في الناقلة الكهربائية.

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

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

يمكن من خلال اختيار دقيق لنصف الناقل كحفار ضوئي معالجة طيفٍ واسعٍ من المركبات. يبين الجدول 4-1/ كمونات (V_b) ، (C_b) والفجوة الطاقية وطول الموجة المطلوب لتجاوز فجوة الحفار الطاقية، لمجموعة من أنصاف النوافل.

نصف الناقل	كمون عصابة التكافؤ (V)	كمون عصابة الناقلة (V)	الفجوة الطافية (eV)	طول الموجة المطلوب لتجاوز الفجوة الطافية (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

المدول 3-1

2.3. الحفز الضوئي اللامتجانس (Heterogeneous Photocatalytic)

: (hétérogène)

تعتمد هذه التقانة على تشيع حفاز نصف ناقل ينبع عنه إثارة ضوئية للإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلة. يعني هذا الإلكترون أحد المصيرين التاليين:

- إعادة الإتحاد مع الثقب الموجب (h^+) برفقه انتشار للحرارة.
- الهجرة إلى سطح نصف الناقل ليشارك في تفاعلات أكسدة-إرجاع مع مستقبلات الإلكترون المترنة على السطح.

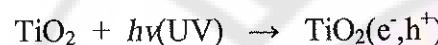
3.3. اختبار أكسيد البيتانيوم لاستخدامه في هذه التقانة:

يعد TiO₂ الأكثر ملاءمةً للتطبيقات البيئية، بسبب خموله الحيوي والكيميائي وثباته الضوئي بالإضافة إلى رخص ثمنه. كما يتميز بأنه يمتص في مجال الـ UV القريب ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$) والذي يشكل حوالي (5%) من الأشعة الشمسية، أي يمكن الاستفادة من الأشعة الشمسية في تعديل TiO₂.

بالرغم من أن بقية أنصاف النوائل تبدو جيدة إلا أنها 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 و CdS في أثناء إعادة الدورة الحفزية.

4.3. آلية التفكك الضوئي الحفزي على سطح أكسيد التيتانيوم:

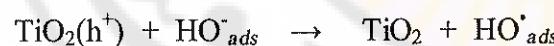
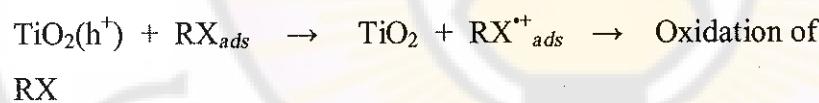
يحدث في البداية امتصاصً للمادة العضوية على سطح الحفاز، بعدها، وبنتيجة تشيع أكسيد التيتانيوم بأشعـة أطول موجـاتـا ($\lambda \leq 365nm$) وتنتمـي بـطاـقةـ أـكـبـرـ أوـ تـسـاوـيـ (3.2eV)، يؤـديـ ذـلـكـ إـلـىـ تـماـزوـرـ الفـجـوةـ الطـاقـيـةـ لـنـصـفـ النـاقـلـ، لـتـنـقـلـ إـلـىـ إـلـكـتروـنـاتـ منـ حـزـمةـ التـكـافـلـ إـلـىـ حـزـمةـ التـوـصـيلـ مـكـوـنـةـ ثـانـيـةـ (إـلـكـتروـنـ - ثـقـبـ)ـ لـمـاـ عـمـرـ مـعـينـ عـلـىـ هـذـاـ سـطـحـ.



يتبع هذا التشكل انتشار سريع لحامـلاتـ الشـحـنةـ عـلـىـ سـطـحـ حـبـيـاتـ الحـفـازـ. تـشـارـكـ كـلـ منـ إـلـكـتروـنـاتـ وـالـثـقـوبـ بـتـفـاعـلـاتـ أـكـسـدـةـ-إـرـجـاعـ يـتـجـعـ عـنـهـ تـفـكـكـ كـامـلـ لـلـمـرـكـبـاتـ العـضـوـيـةـ وـفـقـاـلـاـ يـلـيـ:

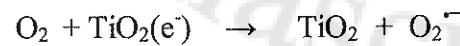
- **عند عصابة التكافل:**

تحـدـثـ تـفـاعـلـاتـ أـكـسـدـةـ نـاتـجـةـ عـنـ اـنـتـقـالـ إـلـكـتروـنـ مـنـ RXـ (ـالـمـلـوتـ العـضـوـيـ)ـ وـجـزـيـاتـ المـاءـ وـشـوـارـدـ الـهـيـدـرـوـكـسـيـلـ OH⁻ـ المـتـرـةـ عـلـىـ سـطـحـ الحـفـازـ:



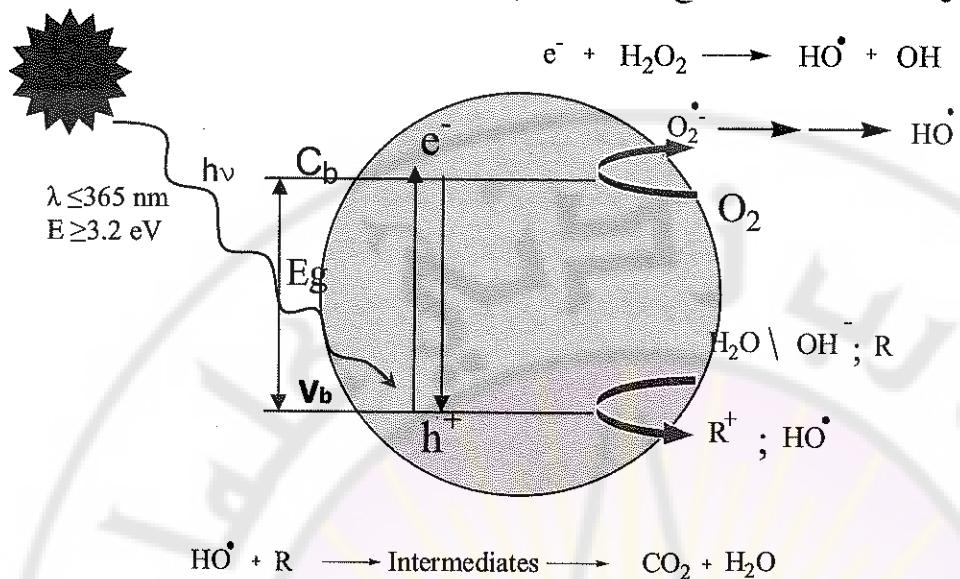
- **عند عصابة التوصيل:**

يـشـارـكـ الأـكـسـجـينـ الجـزـيـيـ بـتـفـاعـلـاتـ اـنـتـقـالـ إـلـكـتروـنـ منـ عـصـابـةـ التـوـصـيلـ فيـ الحـفـازـ إـلـىـ الأـكـسـجـينـ الجـزـيـيـ:



نـوـىـ مـاـ سـبـقـ أـنـ كـلـاـ مـنـ جـلـورـ الـهـيـدـرـوـكـسـيـلـ المـتـرـةـ المـتـشـكـلـةـ وـالـثـقـوبـ الـمـوـجـةـ سـوـفـ تـشـارـكـ فيـ تـحـطـيمـ الـمـرـكـبـ العـضـوـيـ.

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



الشكل 4-2

5. تأثير بعض العوامل الأساسية على الحفاف الضوئي اللامتجانس:

1.5.3 تركيز الحفاز (Catalyst concentration)

: (catalyseur)

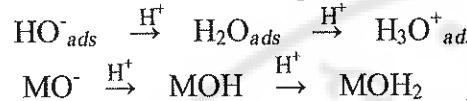
يختلف تأثير تركيز الحفاز باختلاف طريقة إضافته إلى وسط التفاعل، حيث يمكن إضافته إما بشكل معلق مما يعني ضرورة فصله في نهاية العملية، أو بشكل مثبت على سطح داعم ويدور المحلول فوقه بشكل مستمر. وتتميز هذه الطريقة عن سابقتها بعدم الحاجة إلى فصل الحفاز في نهاية عملية المعالجة بالإضافة إلى إمكانية استخدامه بشكل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

2.5.3 درجة الحرارة (Temperature)

لا تتأثر معظم التفاعلات المحفزة ضوئياً بشكل واضح بدرجة الحرارة، لأن التحرير 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.

pH الوسط: 3.5.3

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



أما في الأوساط القلوية ($\text{pH} > 6.8$) فسيكتسب سطح الأكسيد شحنة 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.

: الأملأح اللاعضوية (Inorganic salts) 4.5.3

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

- تخفيض نسبة الضوء الوارد إلى الحفاز نتيجةً امتصاص جزء منه من قبل بعض الشوارد كالحديد الثلاثي.
- المساعدة على إعادة الاتصال بين الثقب الموجب والإلكترون السالب كما هو الحال عند وجود شوارد الحديد الثلاثي أيضاً.
- استهلاك الثقب الموجب المتشكل على السطح مثل تفاعلاته مع $(\text{Br}^-, \text{I}^-)$.
- 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 تغير إيجابي في العملية، كوجود الشوارد ذات القدرة على التقاط الإلكترونات مثل $(\text{Ag}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+})$, كما يمكن أن تؤدي بعض الشوارد مثل الحديد الثنائي أو النحاس الأحادي دوراً إضافياً حيث تحفز حدوث تفاعلات الفتنون والفوتو-فتنون ضمن المنظومة.

5.5.3. الكثافة الضوئية وطول الموجة:

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

(d'onde

تناسب سرعة تفاعل التفكك الضوئي المحفز مع الكثافة الضوئية تناوباً 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 الذي يتبع طيف امتصاص الحفاز.

6.5.3. الامتراز على سطح الحفاز:

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

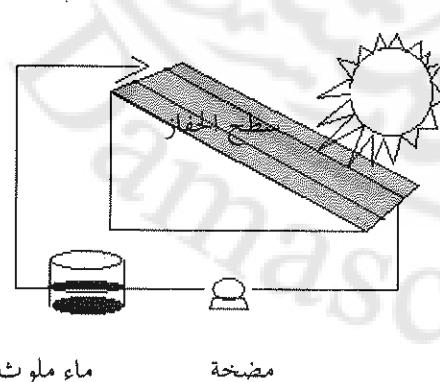
يعد الامتراز على سطح نصف الناقل أحد أهم مراحل تفاعلات التفكك الضوئي الحفاز، حيث يؤدي امتراز مانحات الإلكترونات ومستقبلاتها دوراً مهماً وأساسياً في التفاعل. وقد تبين وجود موقع امتراز خاص بكل دقة، حيث مختلف موقع امتراز الهيدروكسيل عن تلك العائدة للماء أو العائدة للمركب العضوي، كما تبين أن قوة امتراز جلور الهيدروكسيل المتشكلة على سطح الحفاز كبيرة إلى حدٍ يمنع انتزازها وانتشارها في وسط التفاعل مما يؤكّد أن تفاعلات التفكك تحدث حصرياً على سطح الحفاز.

4. تطبيقات الأشعة الشمسية (Sun rays applications)

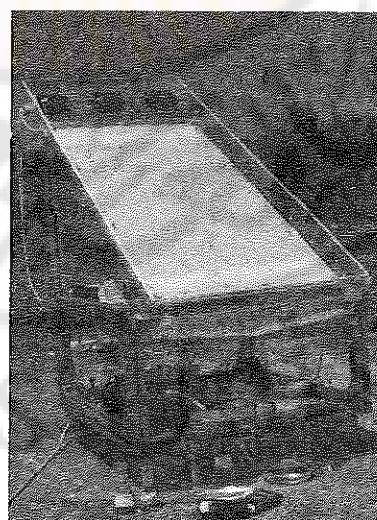
:rayons du soleil

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

يبين /الشكل 3-4/ رسمًا تخطيطيًّا وصورةً لفاعل السرير الثابت ذي الطبقة الراقفة (Thin-film reactor) المستخدم في تجربة تخفيض الـ COD المياه غير بردٍ في الشروط الخلية السائدة في مدينة دمشق.



الشكل 3-4



القسم العملي

هدف التجربة إلى معالجة المياه العادمة الصناعية للتخلص من ملوثاتها العضوية، ويعتمد مبدأها على تمرير الماء المراد معالجته على سطح حفازٍ من أكسيد التيتانيوم منضدٍ على صفائح زجاجية بشكلٍ جيد، ثم تعریض سطح الحفاز إلى أشعة UV بطول موجة ($\lambda \leq 365 \text{ nm}$).
بحري تحليلًا لتركيز الملوث العضوي المدروس قبل المعالجة ثم على فتراتٍ محددة من المعالجة لمراقبة كفاءة عملية التفكك، ويحرى أيضًا تحليلًّا لمعرفة COD للملوث الأصلي ثم بعد فترة معينةٍ من التفكك.

يستخدم محلولٌ صباغي بتركيز ملائمٍ كمثالٍ عن مياه عادمة ملوثة عضويًا

يبين /الشكل 4-4/ صورةً للجهاز المستخدم في معالجة المياه بقانة التفكك الحفزي الضوئي المؤكسد.



الشكل 4-4

أولاً: خطوات العمل:

1. يُغسل الجهاز بالماء العادي لمدة (5min).
2. تُنشَّط الصفائح بمحلولٍ ممدد من الماء الأكسجيني مع التشعيع مدة (15min).
3. يُغسل الجهاز جيدًا بالماء المقطر.
4. يُحضر (1000 ml) من محلولٍ صباغي ذي تركيز معلوم.

5. يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{\max} لهذا المحلول، وتحسّل قيمة امتصاصيته.
6. تُجهز سلسلة عيارية مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{\max} .
7. يُرسم خطٌ بيانيٌ يمثل علاقة امتصاص محليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كلٍ منها.
8. يُوضع (ml 600) من محلول الصباغ في جهاز التفكك الضوئي، ويُدور فوق الصفائح دون تشغيل حتى انتهاء عملية الامتزاز وتحسّل الامتصاصية حينئذٍ.
9. ابدأ عملية تشغيل الصفائح مع التدوير المستمر للمحلول وافحص الامتصاصية كل (15min).
10. تُحسب نسبة التفكك المئوية عند كل مرحلةٍ من مراحل القياس بتطبيق القانون:

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

11. يُرسم خطٌ بيانيٌ يمثل علاقة نسبة التفكك المئوية بدلالة زمن التفكك.

ثانياً: حساب قيمة المطلب الكيميائي للأكسجين:

1. تُحسب قيمة COD للمحلول الصباغي الأصلي حسب الطريقة الموصوفة أدناه.
2. تُحسب قيمة COD للمحلول الصباغي بعد مرور مدة زمنية كافية من التشغيل.
3. قارن بين قيمتي COD وبين نسبة التفكك المئوية المحسوبة.

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

1 - مناقشة عامة:

تتأكسد معظم أنواع المواد العضوية بواسطة مزيج من حمض الكروم والكبريت في حالة الغليان. تكشف العينة ارتدادياً في محلولٍ حمضي قوي مع كمية زائدة معلومة من ثاني كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$). تغير الكمية غير المرجعة المتبقية من ($K_2Cr_2O_7$) بعد انتهاء التهضم 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 التكافئ المرتد الزمنية (2 ساعة) إذا ثبت أن مدة زمنية أقصر تعطي النتائج نفسها.

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

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

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

تنأكسد الأصناف اللاعضوية المرجعة (مثل الحديد II، السولفيدي، المغنيز II,...) كمياً تحت شروط الاختبار المطبقة، فمن أجل تحديد (COD) لعيناتٍ تحتوي كمياتٍ معتبرةً من هذه الأصناف، يمكن أن تجرى أكسدةً مماثلةً لعينةً تحتوي على تركيز ابتدائيٍ معلوم من هذه الأصناف المتداخلة، ويمكن أن يجري بعدها تصحيحٌ لقيمة (COD) الناتجة.

2- الكواشف:

1-1. محلول قياسي من ثانٍ كرومات البوتاسيوم (**0.04167M**): حل (12.259g) من ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) في الماء المقطر ومدد إلى (1000mL).

2-2. كاشف حمض الكبريت: أضف (Ag_2SO_4) إلى حمض الكبريت المركب (5.5 g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg}$) أو (H_2SO_4) (6.6g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{L}$) واترك المحلول راكداً من يوم إلى يومين ل تمام المحلول (Ag_2SO_4).

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

2-4. محلول قياسي مقيس من كبريتات الحديد والأمونيوم (FAS)، تركيزه تقريباً (**0.25M**): حل (98g) من $\{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ في الماء المقطر. أضف (20mL) من حمض الكبريت المركب. برد، ومدد الحجم حتى (1000mL). قيس هذا المحلول يومياً بواسطة محلول قياسي من ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) كما يلي:

مدد (25mL) من محلول ($K_2Cr_2O_7$) القياسي المحضر إلى حوالي (100mL). أضف (30mL) من حمض الكبريت المركز وبرد. غير محلول (FAS) وباستخدام { 0.1 to 0.15mL } (نقطتان إلى ثلاثة نقاط) من مشعر ثائي فينيل الأمين.

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

- 5-5. كبريات الزئبق ($HgSO_4$): مسحوق أو بلورات.
- 5-6. حمض السلفاميك: يتطلب إضافته فقط فيما إذا أريد حذف تداخل شوارد التريت.
- 5-7. فتالات البوتاسيوم الحامضية (KHP) القياسية : اسحق بلطاف وجفف ($HOOCC_6H_4COOK$) عند الدرجة (120°C) حتى الوزن الثابت. أذب منها (425mg) في الماء المقطر ومدد الحجم حتى (1000mL). تملك (KHP) قيمة COD نظرية تبلغ (1.176 mgO₂/mg)، وبذلك هذا محلول قيمة COD نظرية (500 μ g O₂/mL).
- تدوم ثباتية هذا محلول، إذا حفظ مبرداً، لمدة ثلاثة أشهر في حال غياب النمو الحيوي المرئي.

3- طريقة العمل:

- 1-3. معالجة عينات ذات قيم (COD>50 mg O₂/L): ضع (50.0mL) من العينة في دورق (500-mL) مجهز للتكافث المرتد {استخدم جزء أصغر ومدد إلى (50.0mL) في حال كانت العينات تملك قيمة (COD>900 mg O₂/L)}. أضف (1g) من كبريات الزئبق، بضع كريات زجاجية، ثم أضف ببطء شديد (5.0mL) من كاشف حمض الكبريت مع المزج حتى تتحل ($HgSO_4$). برد مع المزج لتفادي الضياع المحتمل للمواد الطيارة. أضف (25.0mL) من محلول ($0.04167M K_2Cr_2O_7$) من محلول (70mL) من كاشف حمض الكبريت من خلال النهاية العلوية المفتوحة للمكثف مع استمرار التحريك والمزج. تحذير: امزج المزيج بشكل جيد قبل تطبيق الحرارة لتجنب التسخين الموضعي لأسفل الدورق وإمكانية انفجار محتواه.
- غطِّ نهاية المكثف العلوية المفتوحة ببصیر صغير لتجنب دخول المواد الغريبة إلى المزيج المتكافث، ثم كثُّف ارتدادياً لمدة ساعتين. برد بعد انتهاء المدة، وأغسل المكثف بالماء المقطر. افضل المكثف المرتد ومدد المزج إلى ضعفي حجمه بواسطة الماء المقطر. برد 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 المعالجة حتى انقلاب اللون من البنفسجي إلى الأخضر الزمرق. يجب أن تكون التحديدات المطابقة ضمن (5%) من متوسطها. يمكن أن تتطلب العينات الحاوية على مواد صلبة معلقة أو على مكونات بطيئة التأكسد تحديدين إضافية.

أجر، بنفس الطريقة، تكاثفاً مرتدًا ومعايرةً لعينة شاهدة تحوي الكواشف وحجمًا من الماء المقطر يعادل حجم العينة المأخوذ.

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

(i) استخدم محلول $M K_2Cr_2O_7$ 0.004167 (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 الجلو، أن تحدث أخطاء كبيرة. إذا تطلب الأمر زيادة أخرى في الحساسية، ركز حجمًا أكبر من العينة قبل تضييمها بالتكاثف المرتد كما يلي: أضف كل الكواشف إلى حجم عينة أكبر من (50.0mL)، ثم أخفض الحجم الكلي إلى (150mL) بالغليان في دورق التكتيف المفتوح دون وصل المكثف المرتد. احسب كمية $HgSO_4$ اللازمة إضافتها (قبل التركيز) على أساس النسبة الوزنية 1:10، $HgSO_4:Cl^-$ باستخدام كمية (Cl^-) الموجودة في حجم العينة الأصلي. أجر عينة شاهدة باتباع نفس الطريقة. تملك هذه التقنية ميزة تركيز العينة دون فقدان الكبير للمواد الطيارة سهلاً التهضيم.

3-3. تحديد المحلول العياري: قيم نوعية الطريقة، وجودة كواشفها بإجراء الاختبار على محلول قياسي من فنالات البوتاسيوم الحامضية.

4- الحسابات:

$$COD \text{ as mg O}_2/\text{L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{ml sample}}$$

حيث:

= حجم (FAS) اللازم للشاهد.

= حجم (FAS) اللازم للعينة.

= مولية محلول (FAS).

= الملي مكافئات الوزنية للأكسجين X (1000ml/L)

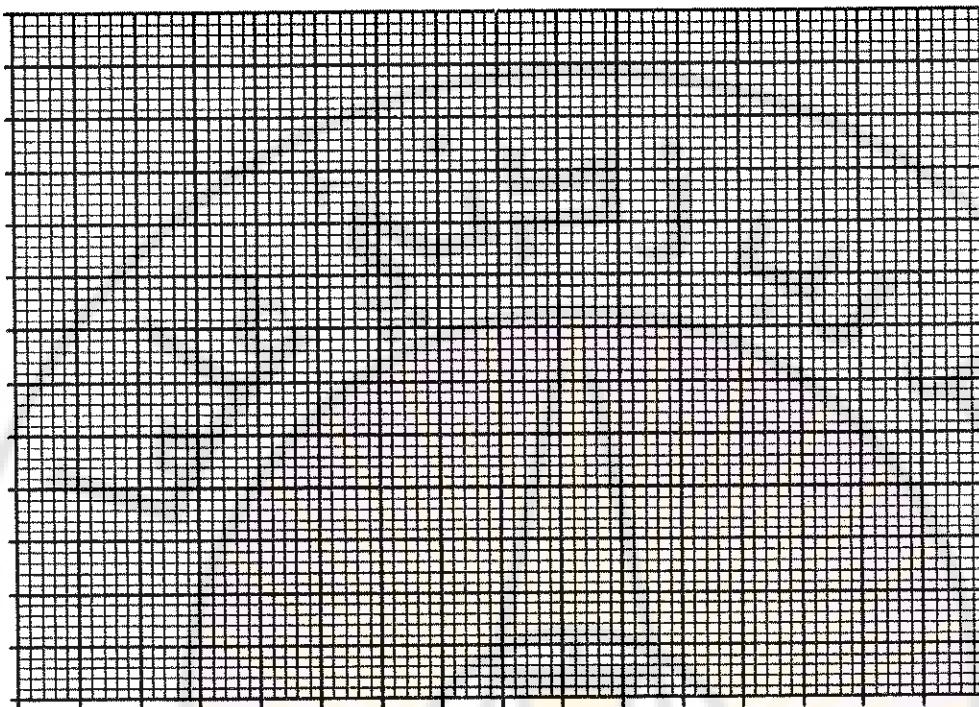
ثالثاً: تنظيم نتائج التحاليل السابقة:

يرسم المحنينيان البيانات المطلوبان وتنظم النتائج في جدول كالتالي:

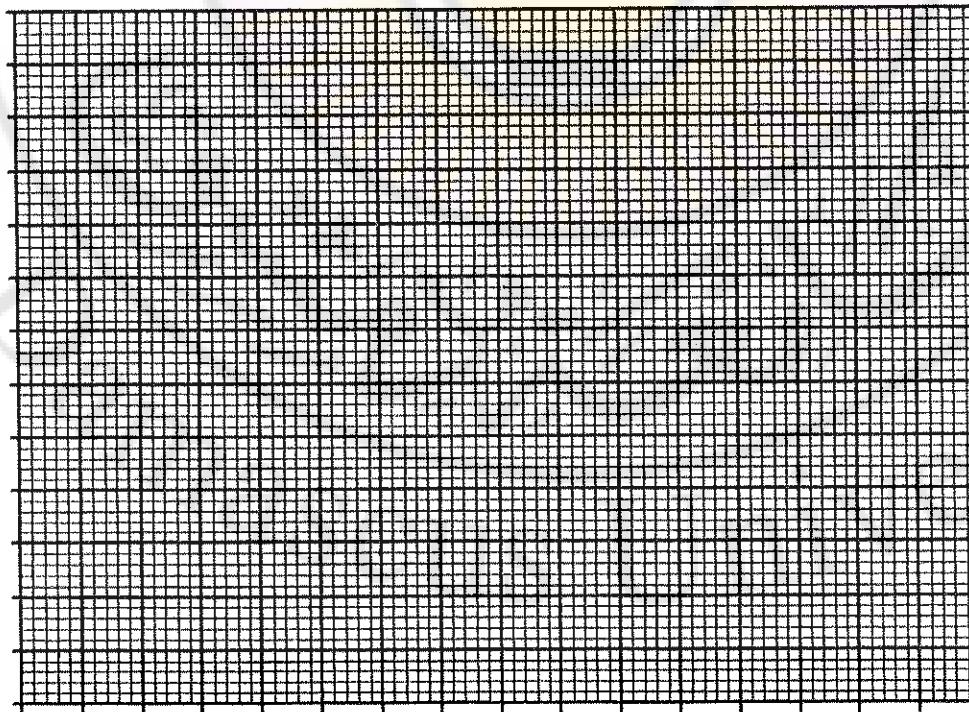
معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية بـ تقنية التحليل الكمي المحوّي المؤكسد

التاريخ:	أسماء المخلين:		
Abs =	$\lambda_{max} =$	nm	تركيز الخلول الصباغي: mmol/l
الامتصاصية	التركيز (mmol/l)	السلسلة العيارية	
		1	
		2	
		3	
		4	
		5	
نسبة التفكك %	التركيز (mmol/l)	الامتصاصية	عينة الخلول المعالج
			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 قيمة المتطلب الكيميائي للأكسجين			
mg O ₂ /L	قيمة COD للمحلول الصباغي الأصلي		
mg O ₂ /L	قيمة COD لعينة من الخلول المعالج مأخوذة بعد min من بدء التشعيع		
الاستنتاجات:			
<p>.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p>			

تمثيل علاقة انتصاف محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



تمثيل علاقة نسبة التفكير المنشورة بزمن التفكير





التجربة الخامسة

تقايمات معالجة المياه (4)

معالجة المياه العادمة الملوثة بالملوثات العضوية

تقايمات التخثير الكيميائي والتندف

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

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction)

أدى تلوث المياه إلى أضرارٍ كبيرةٍ في مجتمعات الكائنات المائية النباتية والحيوانية وإلى عدم القدرة على التنقية الذاتية فكان من المهم إيجاد طرائق تنقية مساعدة لتلك العمليات، مثل المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية، المعالجة بالأمواج فوق الصوتية. وبسبب تكلفها الاقتصادية الكبيرة تم البحث عن طرائق تنقية بسيطة فيزيائية- كيميائية ومنها طرائق التخثير والتندف التي تعتبر من أكثر طرائق التنقية المستخدمة للمياه وهي موضوع هذه التجربة.

تهدف عملية التخثير (Coagulation) والتندف (Flocculation) إلى تصفية المياه لأنها تحد من الجسيمات الصلبة المعلقة وتساعد على إزالة التلوّن، وتعد من أهم مراحل معالجة المياه السطحية والمياه العادمة نظراً لما تحتويه مصادر المياه السطحية من مواد ناتجة عن انحراف التربة، التفسخ النباتي والأحياء الدقيقة لتنتج المواد الصلبة المعلقة، المعدنية (رملي، طين...) أو العضوية، والجسيمات الغروية (Colloidal) (Colloïdes) المسيبة للعكارة والتلوّن "ذات القطر الأصغر من ميكرون واحد".

لا يعد التخلص من المواد كبيرة الحجم مشكلةً مستعصية نظراً لترسيتها بفعل الجاذبية الأرضية، بينما تُخثر الجسيمات صغيرة الأبعاد كيميائياً لتشكل جسيماتٍ أكبر يسهل التخلص منها بترسيبٍ وترشيح لاحقين.

يبين /الجدول 1-5/ العلاقة بين حجم الدقائق وترسيبها من محلول.

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

الجدول 1-5

2. مصطلحات (Des termes) (Terms)

- التخثير الكيميائي: هو عملية إزالة استقرار (Destabilizing) (Déstabilisation) للجسيمات الغروية. تتم باتحاد الدفائق الصغيرة نتيجة عملياتٍ فيزيائية وكميائية. يتصف التخثير الكيميائي بأنه عملية غير عكوسية.
- المادة المخثرة (Coagulant): هي مادة كيميائية (كأملاح الألミニوم أو الحديد أو بعض البوليمرات) تتصف بقابليتها للأتمتاز وأو لتعديل الشحنة.
- التداف: هو عملية تكتل فيزيائية للجسيمات غير المستقرة المخثرة، يتبع عنده زيادة أبعادها وبالتالي سهولة ترسيبها. تتصف عملية التداف بإمكانية عكسها بعملية تسمى نزع التداف (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 لتشكل جسيمات ذات خصائص مميزة لها أهمية عملية كبيرة.
- كمون زيتا (Zeta Potential): هو خاصية فيزيائية تتصف بها أي دقيقة في معلق، ويُعرف بأنه الشحنة الكهربائية على مسافة معينة من هذه الدقيقة. يمكن أن يستخدم كمون زيتا للتحكم الأمثل بتشكيل المعلقات والمستحلبات، وإعطاء فكرة عن قوى التأثير الكهربائي بين الدفائق المشتتة مما يساعد على التبlier بمقدار ثباتها في المحلول.

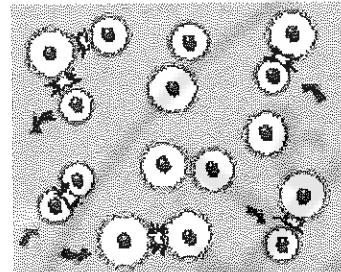
3. وصف سريع لعملية التخثر والتداف:

يُعدّ المخثر الكيميائي المضاف في مرحلة المزج السريع الشحنة السطحية للمادة الغروية (التي تكون على الأغلب سالبة)، فيزيل قوى التناحر بينها مما يسمح بتماس المواد الصلبة المعلقة، وإلى اندماج بعضها مع البعض الآخر في مرحلة المزج الطبيعي لتشكيل ندى مولفة من تربسات الأكاسيد المعدنية المائية مع الجسيمات الغروية، وهذا يؤدي لترسبها بسهولة أكثر.

إذًا، تمر هذه العملية بمرحلتي مزج، مزج سريع يهدف إلى بدء عملية التخثير وضمان امتصاص جيد لمكونات المحلول، ومزج بطيء يهدف إلى حدوث عمليات الاندماج لتشكيل جزيئات كبيرة الأبعاد تترسب بسهولة بفعل الجاذبية.

4. ثبات الجسيمات في الماء (Particles stability) (La stabilité)

(des particules)



الشكل 1-5

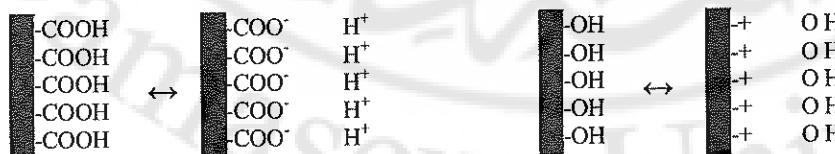
تنع شحنة الجسيمات تذكرها الطبيعي، حيث تكون معظمها مشحونة بشحنة سالبة تُسبب تنافر هذه الجسيمات فيما بينها لتميل إلى التفرّد والتتشتت في المحلول (الشكل 1-5). يمكن التحكم بشحنة الدقائق بتغيير pH الوسط، أو بتغيير الأصناف الشاردية في المحلول أو بإضافة مادة فعالة سطحية.

وضع كل من العلماء (Derjaguin, Verwey, Landau and Overbeek) نظرية DVLO التي تعالج ثباتية المنظومات الغروية، حيث ترجع ثباتية مثل تلك المنظومات إلى تابع الكمون الطيفي الكلي V_t ، وتُحدّد هذه الثباتية بمجموع قوتين ناشئتين بين جسيمين تقترب إحداهما من الأخرى نتيجة الحركة البراونية (Brownian motion)، وقوى التجاذبية Van der waals وقوى الطبقة المضاعفة الكهربائية التنافريّة V_r .

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

(Ionization of surface groups) (1.5)

يكسب السطح شحنة سالبة عند تشرّد الزمر السطحية الحمضية، بينما يكتسب شحنة موجبة عند تشرّد الزمر السطحية الأساسية، ويتعلّق مقدار هذه الشحنة بالقدرة الحمضية أو الأساسية للزمر السطحية وبـ pH المحلول.

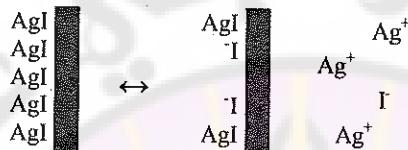


{نقطة التعادل الكهربائي (شحنة معتدلة) $\equiv \text{SiOH}$ (تعني السطح "≡") & [شحنة + $\equiv \text{SiOH}_2^+$ ، $\equiv \text{SiOH} + \text{H}^+$] ($\equiv \text{SiOH}$) pH < 3] [شحنة - $\equiv \text{SiO}^-$ ، $\equiv \text{SiO}^- + \text{H}^+$] ($\equiv \text{SiOH}$) pH > 3]

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

(crystal lattice)

إذا وُضعت بلوره في الماء، فستنحل شواردها، فإذا كان مقدار الشوارد الموجة والسايبة المنحللة متكافئاً، فسيكون السطح عديم الشحنة، أما إذا تمعّن نوع من الشوارد بالخلالِ مفضل عن الآخر، فسيترك سطحاً مشحوناً بالشحن المعاكسة.



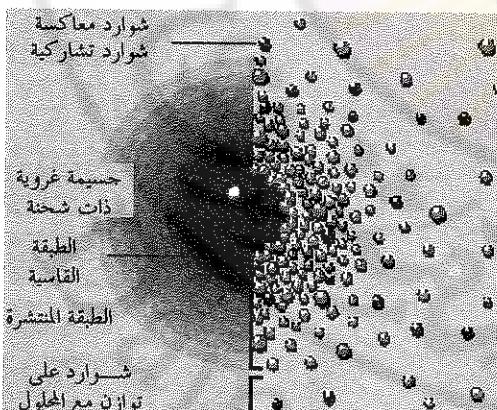
3.5. امتصاص الأصناف المشحونة (Adsorption of charged spaces)

يمكن أن تُمترز 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، وسايبة في حالة المواد الفعالة الأنوية.

6. القوى الكهربائية الميكروسโคبية في المنظومات الغروية:

يُستخدم نموذج الطبقة المضاعفة (Double Layer) لتخيل البيئة الشاردية بالقرب من جسيمة مشحونة (بشحنٍ سالبة للتيسيط)، ولشرح كيفية نشوء القوى الكهربائية التنافريّة حولها.

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



الشكل 2-5

تحذب الجسيمة بعض هذه الشوارد المعاكسة (Les ions inversés) (Counter Ions) لتتشكل طبقة متضادة مستقرة حول سطح الجسيمة تسمى الطبقة القاسية (Stern Layer) (La). تحذب الشوارد الموجة المتبقية من قبل الجسيمة السالبة ولكنها في الوقت نفسه تتأثر بقوى تنافريّة من قبل الطبقة الموجة القاسية المتشكّلة ومن الشوارد الموجة القربيّة التي تجرب الاقراب من الجسيمة (الشكل 2-5). ينبع عن ذلك توازن ديناميكي لتتشكل طبقة أخرى من الشوارد المعاكسة تدعى الطبقة المتشتّرة (Diffuse Layer) (La) (couche diffusée) لها تركيزٌ مرتفع بالقرب من الجسيمة، بينما ينخفضُ كلما ابتعدت عنها.

تشكل الشوارد المعاكسة في الطبقة القاسية المتتصفة، والجرو 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 تحجب من قبل الشوارد الموجة.

3.6. سماكة الطبقة المضاعفة (Double Layer Thickness):

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

بما أن قوى التنافر بين جسيمتين تصبح كبيرة عند اقترابهما من بعضهما وارتفاع طبقتهما المضاعفتين بالتصادم، فكلما اضطربت هذه الطبقات كلما زادت فرص تكثيل الجسيمات وتشرها.

4.6. كمون زيتا (Zeta Potential):

يدعى الكمون الواقع في نقطة الاتصال بين الطبقة القاسية والطبقة المنتشرة بكمون زيتا، يعد كمون زيتا مقياساً مباشراً للشحنة السطحية، ويعتبر أداة هامة 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 التخثير والتبدّف:

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

(flocculation)

1.7. انضغاط الطبقة المضاعفة (Double layer compression)

:double couche

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

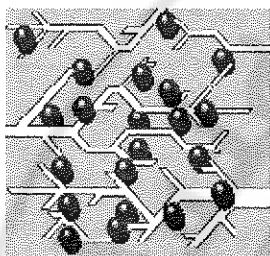
لا يعتبر انضغاط الطبقة المضاعفة طريقة تخثير عملية لمعالجة المياه، ويُطبق فقط في تخثير المياه العادمة المالحة.

2.7. تعديل الشحنة (Charge neutralization)

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

شحنها السطحية السالبة وينتج شحنة صافية قريبة من الصفر. تكمن أهمية ضبط عملية تعديل الشحنة من خلال قياس كموم زيتا في أن المبرعة الرائدة من المحتر يمكن أن تعكس الشحنة على سطح الجسيمة لنجعل على نظام تخثيري سيء.

:3.7 التحسير (Bridging)

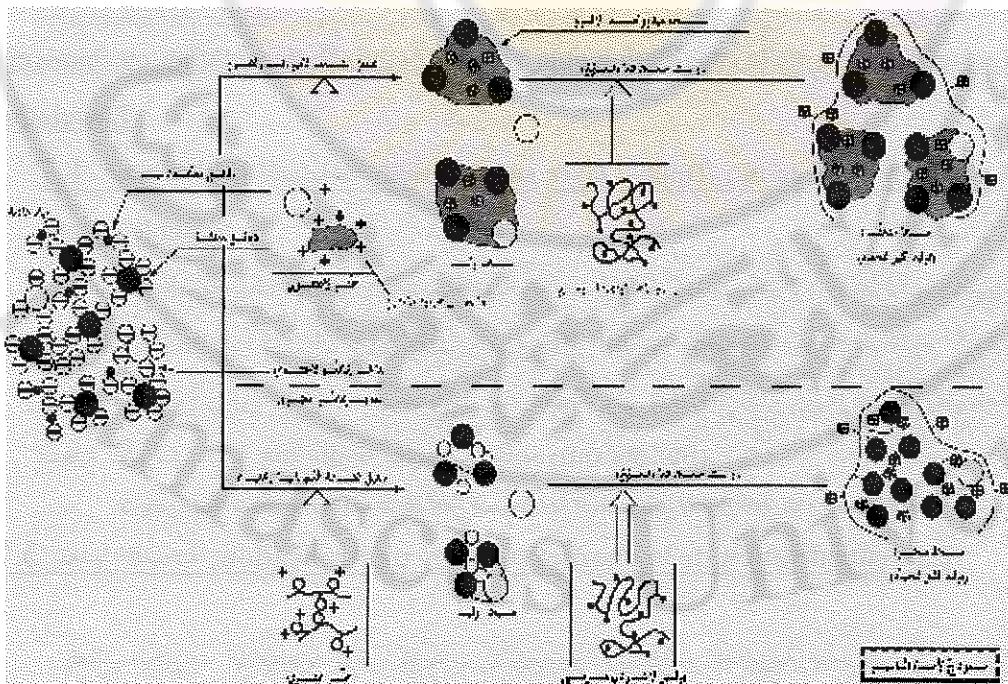


الشكل 3

يحدث عندما يشكل المحتر أليافاً تلتتصق بعده جسيماتٍ معاً وترتبط بهم بعضهم البعض. تمتلك المخترات اللاعضوية وبولي الكهربائيات الكاتيونية إمكانية التحسير هذه، وتزداد هذه الإمكانيّة وجودها بازدياد الوزن الجزيئي واستخدام البوليميرات / الشكل 3-5.

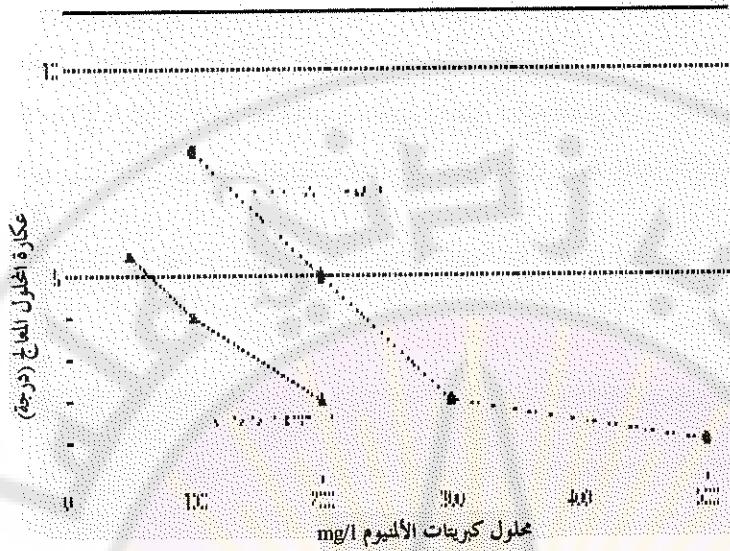
يمكن أن تستخدم المخترات البوليميرية كمساعداتٍ للمخترات اللاعضوية، حيث تقوم المخترات اللاعضوية بتخفيف الشحنة والسمان بتشكيل ندفٍ ميكرويٍّ، ثم تعمل المخترات البوليميرية على ربط هذه الندف الميكرويَّة.

يبين /الشكل 4/ نموذج إحدى آليات التخثير عند استخدام المخترات اللاعضوية والمخترات البوليميرية.



الشكل 4

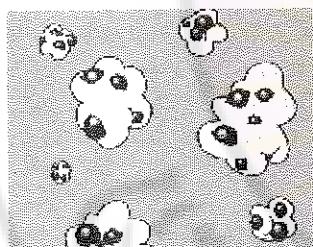
كما يظهر /الشكل 5-5/ فعالية المعالجة (إزالة العكارة) باستخدام المخثر اللاعضوي وحده، ثم عند استخدامه مع أحد المخثرات العضوية كمساعِ على التخثير.



الشكل 5-5

4.7. مصيدة الدقائق أو الاحتياز في الراسب (Colloidal Entrapment)

تتضمن هذه الآلة إضافة جرعاتٍ كبيرةٍ نسبياً من المخثر (أملأح الألミニوم أو الحديد) بكمياتٍ أكبر من الكمية اللازمة لتعديل شحنة الجسيمات، فترسب هذه المخثرات بشكل أكاسيد هيدروكسيلية معدنية، تكون هذه الرواسب ذات بنية هلامية قليلة الب浊ة تتمتع بسطحٍ نوعيٍّ كبير، لذلك تعتبر مواد مازرة حيدة تكتسح أغلب الجسيمات



الشكل 5-6

من محلول باحتيازها في الراسب المائي المتعدد /الشكل 5-5/. تدعى هذه العملية عادةً باكتساح الندف (Sweep Floc)، وتتأثر بشكلٍ كبير بتغير pH الوسط.

8. العوامل المؤثرة في عملية التخثر والتناثف:

1.8. نوع المخثر (Coagulant Type):

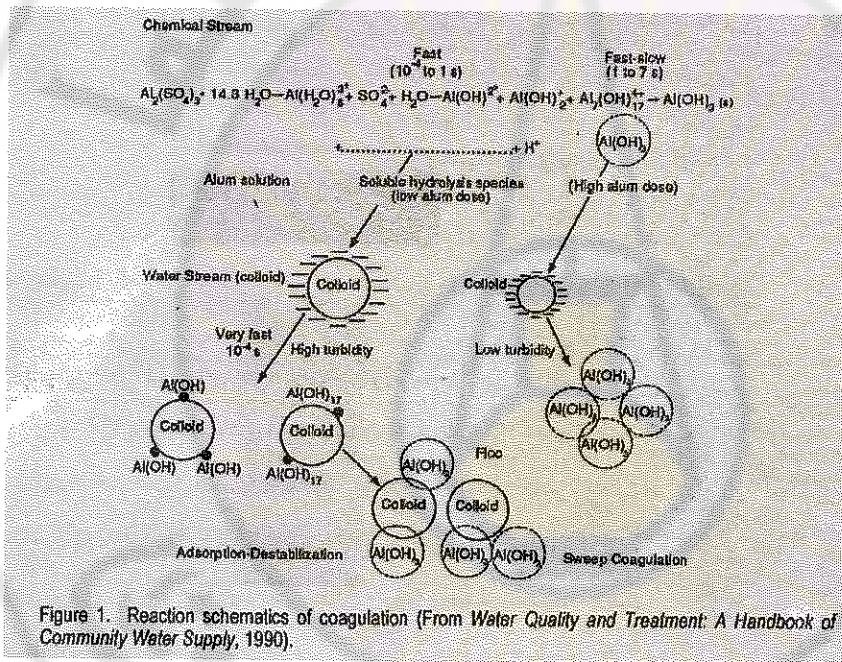
{انظر الملحق (1)، (2) لمزيد من المعلومات حول أنواع المخثرات}

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

2.8. جرعة المخثر (Coagulant Dose)

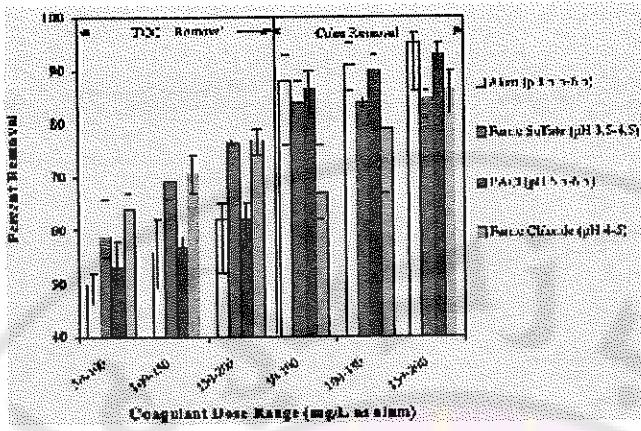
تحتختلف كمية المخثر الواجب إضافته باختلاف التكوين الفيزيائي والكيميائي للماء، ويجب تحديد كميته المثلى بحيث نستطيع ترسيب أكبر عددٍ من الجسيمات بأقل كمية من المخثر، إذ يؤدي استخدام كمياتٍ زائدةٍ منه إلى ارتفاع كلفة المعالجة دون الحصول على نتائج أفضل في نزع المواد الصلبة المعلقة المسيبة للعکار، بينما يمكن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

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



الشكل 7-5

يظهر الشكل 8-5/ اختلاف النسبة المئوية لإزالة الكربون العضوي الكلي واللون باختلاف نوع المخثر (كبريتات الألミニوم، كبريتات الحديد، متعدد كلوريد الألミニوم و كلوريد الحديد)، واحتلاف جرعته و مجال pH الأمثل.



الشكل 5-8

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

تسمح سرعات المزج الكبيرة بازدياد تواتر تماس الجسيمات الصلبة المعلقة، وهذه العملية ضرورية في مرحلة التخثير، بينما تبطّن السرعات الكبيرة ، خلال مرحلة التتدف ، تشكيل ندفٍ كبيرة الحجم، أو تحرّب الندف المتشكلة.

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

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

5.8. زمن الترقييد (Settling Time):

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

6.8. درجة الحرارة (Temperature): (Temperature)

تنقص سرعة ترسيب الندف بتناقص درجة الحرارة بسبب ارتفاع المروحة عند تدفيتها.

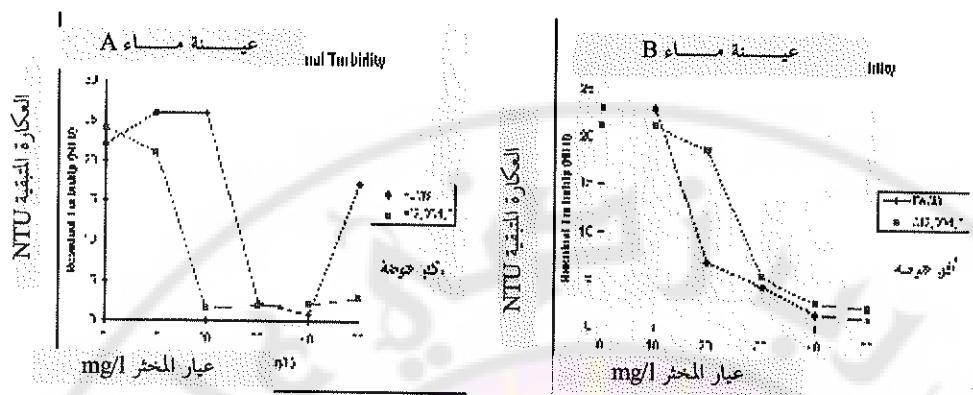
7.8. تأثير pH المحلول:

يحدد pH المحلول تركيز المعقدات المعدنية الهيدروكسيلية المتشكلة الذي يؤثّر بشدة في الخواص الامتراريا للمخثر في مرحلة التخثير.

لوحظ انخفاض pH المحلول بعد المعالجة بسبب تشكيل هيدروكسيد الألミニوم (عند استخدام كبريتات الألミニوم كمخثر).

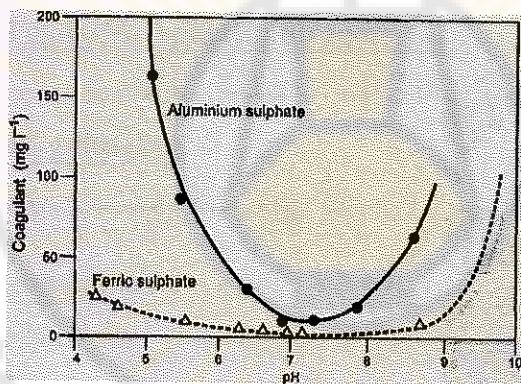
تناقص فعالية المعالجة عند ازدياد pH المحلول (جعله قلويًا)، حيث تلزم في هذه الحالة كمياتً أكثر من المخثر لتحصل على نتائج مقاربة لمحلول ذي خواص قلوية أقل كما بين المخططان في /الشكل 9-5/.

يعتمد الـ pH الأمثل على كلٍ من نوع المادة المخثرة، والمواد الموجودة في المحلول وعلى قابلية تشكيل الندف. ويعد تحديد قيمة الـ pH الأمثل في محطّات المعالجة أمراً شديد الأهمية للحد من الضياع المكمن للمخثر.



الشكل 5-9

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



الشكل 5-10

٩. آلية عمل المخثر في إزالة المواد العضوية:

تشكل كلّ من شاردة الحديد الثلاثي وشاردة الألミニوم هيدروكسيدات راسبة بشكلٍ كبير عند إضافة أملاح هذه الشوارد المعدنية مع التحريك بسرعة مناسبة في محلول ذي pH مناسب $\{\text{Al(OH)}_3\}_{\text{most effective at pH = 6.5}}$ ، تتمتع هذه الرواسب ببنية هلامية قليلة البالوة ذات سطح نوعي كبير، لذلك تعتبر مواد مازرة جيدة للعديد من المركبات القطبية والشاردية الضعيفة وهذه خواص المواد العضوية ذات الانحلالية في الأوساط المائية، يُسبب ترسب هيدروكسيدات الحديد والألミニوم الخفاض في قلوية المياه يستوجب إضافة عامل مساعد مثل ماءات الكالسيوم لتعويض القلوية الضائعة والمحافظة على pH المناسب.

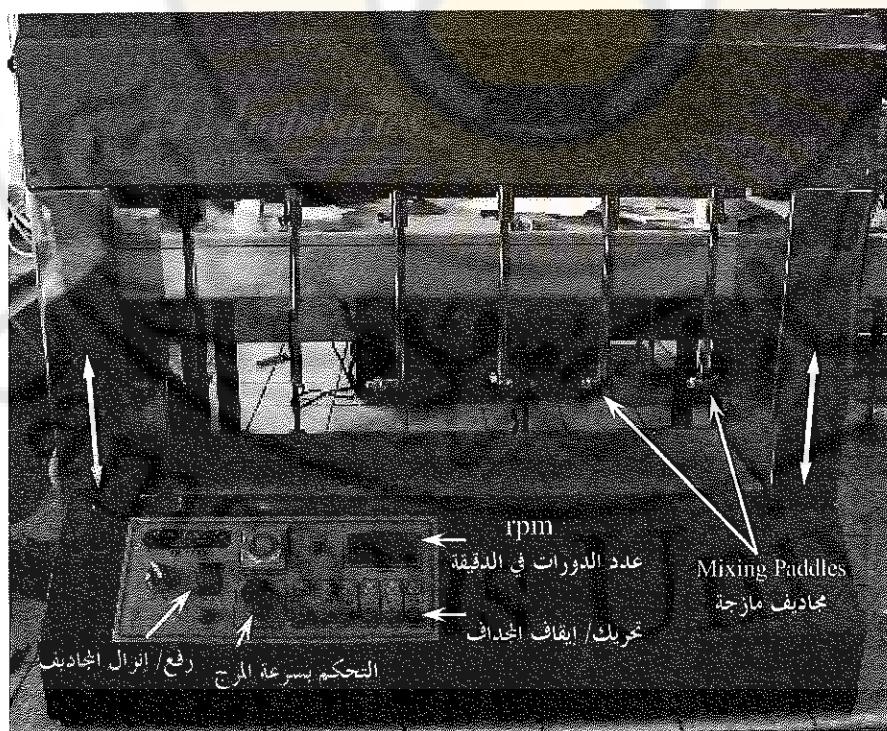
بالمقابل يمكن لشوارد الألミニوم والحديد أن تتشكل معقداتٍ راسبةٍ مع المواد العضوية المتحللة، لذلك من الصعب التمييز بين تشكيل مواد راسبة (معدن-مادة عضوية) وبين انتزاز المواد العضوية على سطح رواسب هيدروكسيدات هذه المعادن.

تحتوي المواد العضوية المتحللة 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 مواقع مختلفين أو أكثر مما يزيد من قوة ارتباطها بالسطح ومنع انتزازها عنه.

10. اختبار (Jar Test):

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

يتكون جهاز (Jar test) من ستة خلاطات تخرج بآنٍ معاً محتويات ستة بيashers سعة (1000 ml)، يتبع هذا الجهاز إمكانية التحكم بسرعة المزج (بواسطة محرك أساسي)، وزنته. يُعد محلول في البيشر الأول شاهداً في التجربة، بينما تبيّن شروط المعالجة بين البياشير الخمس الأخرى. يبيّن الشكل 11-5/ صورةً لجهاز Jar test المستخدم في هذه التجربة.



الشكل 11-5



القسم العملي

1. تحديد الجرعة المثلى للمختبر والـ pH الأمثل لحدوث عمليات التخثر والتناف:

1.1. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

- محلول صباغي ذي تركيز معلوم و المناسب . 1000 ml)
- محلول (0.5 N) من حمض الكبريت.
- محلول (0.5 N) و (0.05 N) من ماءات الصوديوم.
- محلول (20%) من كبريتات الألمنيوم لاستخدامه كمختبر.

2. خطوات العمل:

- يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمحلول الصباغي λ_{max} ، ويسجل قيمة امتصاصيته.
- تجهّز سلسلة عيارية مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{max} ويرسم خطها البياني.
- يوضع (150 ml) من هذا المحلول في كل بيشير من البياشر الستة الخاصة بالجهاز.
- يُضبط pH ثلاثة مخاليل عند قيم مختلفة فيما بينها، ثم تقايس امتصاصية كل منها.
- يُضبط pH المخاليل الثلاث المتبقية عند قيمة معينة قريبة من pH المثالي للمختبر (المحددة من الخطوة السابقة)، وتقايس الامتصاصية.
- ابدأ بمرج مخاليل البياشر الست مرجاً سريعاً بجهاز Jar test عند (218 rpm). ثم أضف بسرعة مقدار (0.3, 0.6, 1 ml) من المختبر على التوالي إلى المخاليل متساوية الـ pH، ومقدار (0.6 ml) من المختبر إلى البياشر الثلاث مختلفة الـ pH. يجب ألا تتجاوز مدة هذه الخطوة (إضافة مع مرتج) ثلث دقائق.
- ثبّطاً سرعة المرج حتى (60 rpm) وتستمر مدة (15min)، ثم تُخفض إلى (28 rpm) وتستمر مدة (2min).
- يُطفأ الجهاز وتترك المخاليل لترقد مدة (20min)، ثم تُفحص امتصاصية كل محلول وتحدد نسبة التخثير المئوية.

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

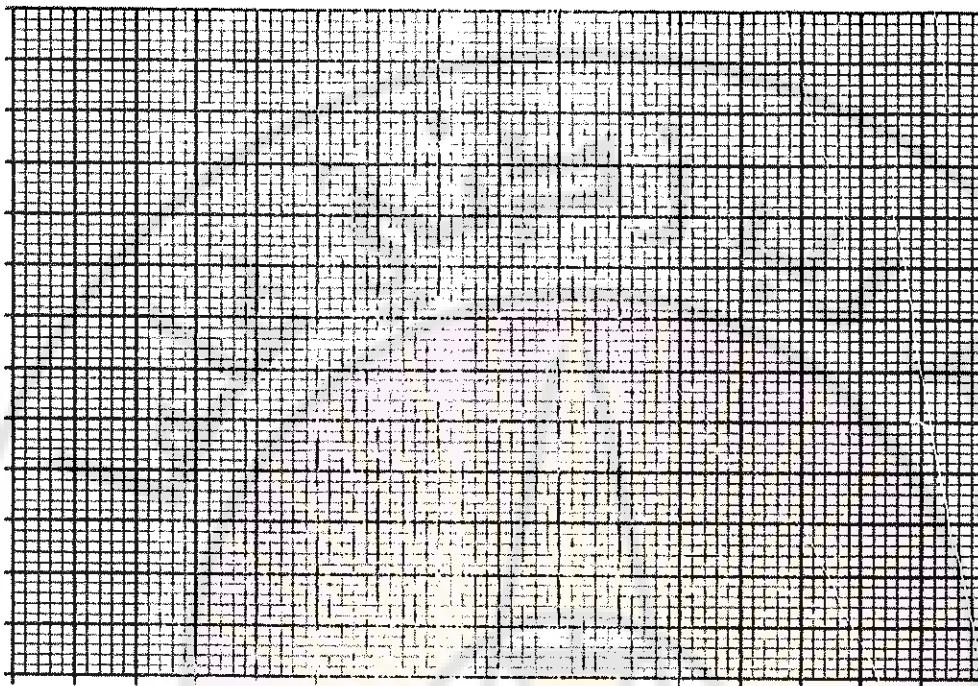
2. تحديد الجرعة المثلى للمختبر ودراسة دور إضافة مساعدات التخثير على جودة العملية:

- يُحدد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمحلول الصباغي λ_{max} ، وتسجّل قيمة امتصاصيته.
- تجهّز سلسلة عيارية مناسبة من المحلول الصباغي السابق وتقاس امتصاصيتها عند λ_{max} ويرسم خطها البياني.
- يوضع حوالي (150 ml) من هذا المحلول في كل بيشير من البياشر الستة الخاصة بالجهاز.
- يُضبط pH المحاليل الستة عند قيمة قريبة من pH المثالي للمختبر، وتقاس الامتصاصية.
- ابدأ بمزج محاليل البياشر الست مرحًا سريعاً بجهاز Jar test عند (218 rpm). ثم أضف بسرعة مقدار (0.3, 0.6, 1 ml) من المختبر ثلاثة من المحاليل، ومقدار (0.6 ml) من المختبر إلى البياشر الثلاث المتبقية.
- تُبطأ سرعة المزج حتى (60 rpm)، ثم يضاف (0.1, 0.3, 0.5 ml) من مساعد المختبر إلى المحاليل ذات الجرعة المتساوية من المختبر، ومقدار (0.3 ml) منه إلى المحاليل المختلفة بجرعة المختبر. يستمر المزج لمدة (15 min).
- تُخفض سرعة المزج إلى (28 rpm) وتستمر مدة (2 min).
- يطفأ الجهاز وتترك المحاليل لترقد مدة (20 min)، ثم تفحص امتصاصية كل محلول وتحدد نسبة التخثير المئوية.

3. تنظيم النتائج: يرسم المنحنى البياني المطلوب وتنظم النتائج في جدول كالتالي:

處理及水處理廢水汙染物及有機物質處理技術 處理水的生物和物理方法					
التاريخ:		أسماء المخللين:			
Abs =	$\lambda_{\max} =$	nm	تركيز الخلول الصباغي: mmol/l		
الامتصاصية		التركيز (mmol/l)		السلسلة العيارية	
					1
					2
					3
					4
					5
عينة الخلول					
نسبة التخثير %	التركيز (mmol/l)	الامتصاصية بعد التخثير	pH بعد التخثير	الامتصاصية قبل التخثير	مساعد مثثر pH
					1
					2
					3
					4
					5
					6

قثيل علاقه امتصاص محاليل السلسلة العياريه بالالة تركيز كل منها



ملحق 1

الجدول 2-5/ يبين أهم المخثرات المستخدمة ودورها في عملية التخثر والتثذف

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

الفعل	الاسم الشائع	المخثر
تعديل الكاتيونات متعددة التكافؤ مثل Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} الشحنة الكهربائية للدقائق المعلقة. في نفس الوقت، تفترس الحديدوكسيدات المتشكلة {مثل Al(OH)_3 } الدقائق، ويكون لها وبالتالي تأثير تثذفي قليل.	مخثر لاعضوي مخثر	كريبيات الألミニوم متعدد كلوريد الألミニوم كلوريد الحديد (II) كريبيات الحديد (II)
يستخدم غالباً كمعدن، تملك Ca^{2+} تأثيراً معدلاً للشحنة الكهربائية (المخثر الاعضوي).	-	الكلس المطفا
تتصرف Mg^{2+} و Ca^{2+} في مياه البحر مثل المخثرات الاعضوية.	-	مياه البحر
روابط مستعرضة ودقائق متسبحة، تخثر بسرعة بعد تماسها بمخثر لاعضوي.	مخثر بوليمير مسبيخ	البوليمرات الأنيونية/اللامشاردية
تأثير تسبيخي بالتعديل الكهربائي لشحنة الدقائق وتشكيل الروابط المستعرضة. تستعمل عادةً لتحجيف الحمأة المعالجة حيوياً.	مجفف بوليمير كاتيوني مخثر	البوليمرات الكاتيونية
تأثير تسبيخي غير كبير بالتعديل الكهربائي لشحنة الدقائق وتشكيل الروابط المستعرضة. تستخدم كبديل للمخثر الاعضوي.	متعدد الكاتيونات بوليميرات كاتيونية منخفضة الوزن الجزيئي مغيرات عضوية	بوليمرات كاتيونية منخفضة الوزن الجزيئي

الجدول 2-5

ملحق 2

الجدول 3-5/ بين أنواع وصفات وتطبيقات المخثرات البوليمرية والمخثرات اللاعضوية

Types, characters & applications of polymeric and inorganic coagulants

المميزات	بوليميرات أنيونية قوية	بوليميرات أنيونية ضعيفة	بوليميرات لاشارة دية	بوليميرات أنيونية مشحونة بالسلفونيك
الصيغة				
لروحة الخلول والتركيز المittel	لروحة متوسطة 0.05-0.15%	لروحة منخفضة 0.05-0.3%	لروحة متوسطة 0.05-0.15%	لروحة عالية 0.05-0.10%
مجال pH المطبق				
ثبات الناف	عالية	عالية	عالية	عالية
سرعة تشكيل الناف	—	سريعة	سريعة	—
صفاء المياه المعالجة	جيءة	جيءة	جيءة	جيءة
الاستخدام	مساعد مخثر، مساعد مرشح، مساعد مرشح	مساعد مخثر، مرشح، زيادة ثبات الناف	مساعد مخثر، مرشح، زيادة ثبات الناف	مساعد مخثر، مرشح، زيادة ثبات الناف
المياه العادمة المستخدمة	المياه العادمة الملونة. المياه العادمة منخفضة إلى متوسطة pH. فعال في المياه متقلبة pH	المياه العادمة الملونة (نسيج، أصبغة...). المياه العادمة ذات pH المتوسط (استحلاب، زيت)	الحاوية على العوالق والعكارة. الحاوية على أكاسيد أو هيدروكسيدات المعادن.	عمليات التصنيع (الصودا، الورق، الألمنيوم...)
المخثر	الصفات المميزة		pH الفعال	الاستخدام
الاستخدام	مساوية	ميزات		
معالجات المياه بشكل عام	تسبيخات خفيفة الوزن. قليل الفعالية في (pH ≥ 8)	رخيص الثمن. نسبة إزالة مواد عالية. تآكلية منخفضة.	 	كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$

زيادة حجم السبخات حين يكون البوليمر غير عملي.	أعلى من كبريات الألميوم. تسبيخات خفيفة الوزن. فعال في درجات حرارة (PH≥8)	تحثير أكثر من كبريات الألميوم لا يتطلب كثيراً من المعدل. قليل الفعالية في عالية.		متعدد كلوريد الألミニوم $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$
معالجة المياه ذات القلوية العالية.	يتطلب كمية معدّل كبيرة تاكالية شديدة. غالي الشمن قليلاً.	تسبيخات ثقيلة. فعال حتى في الحال القلوي.		كلوريد الحديد(III) FeCl_3
معالجة بعض أنواع المياه العادمة (الصباخية...).	فعال في مجال قلوي ضيق. نسبة إزالة مواد قليله.	رخيص الشمن. تسبيخات ثقيلة.		كبريات الحديد(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

الجدول 3-5



التجربة السادسة

تقانة معالجة المياه (5)

معالجة تلوث مياه الدباغات العادمة بمحببات الحرارة

تقانة التخثير والتعويم الكهربائي

Treatment of Tanneries Wastewater Using Electrocoagulation & Electroflotation

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

القسم النظري

1. مقدمة (Introduction):

تعد طريقة التخثير الكهربائي إحدى الطرائق الكهربائية المهمة لمعالجة المياه العادمة الصناعية الملوثة بالمواد الزيتية المستحلبة، الجسيمات الغروية، الجسيمات المعلقة، الشوارد اللاعضوية (كالفوسفات، السيانيد والكرومات)، المعادن الثقيلة والمواد المسيبة لعکارة المياه، كما يمكن أن يستفاد منها في التخلص من الملوثات العضوية.

تعتبر تقانة التخثير الكهربائي خياراً اقتصادياً وبطأً بارزاً لموافقة المياه المعالجة بهذه الطريقة للمعايير القياسية العالمية.

2. وصف عملية التخثير الكهربائي:

هي تقنية كهر كيميائية معقدة تتضمن العديد من الظواهر الفيزيائية والكميائية الناتجة عن استخدام مربطين قابلين للاستفادة لتزويد المياه العادمة بالشوارد.

تنتج المواد المتخترة عن تقنية التخثير الكهربائي بعملية تتضمن ثلاث مراحل متتابعة:

- تشكيل المختثر بواسطة الأكسدة الكهربائية للمصدع الذواب.
- كسر قوى الاستحلاط وإزالة استقرار الملوثات خصوصاً المعلقة منها وذلك بتعديل شحتها السالبة بواسطة الشوارد الناتجة عن الانحلال الكهربائي للمصدع الذواب، التي تخفض من التنافر الكهربائي بين الجزيئي الساكن حتى يسمح بنشوء قوى تجاذب (Van der Waals) بين الدقائق.

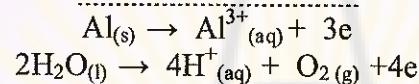
- تكثيل الأطوار غير المستقرة لتشكل التسبخات.
- يؤدي الكمون المطبق بين المسرفين إلى حدوث تفاعلين رئيسيين منفصلين على معدن المصعد:
التحلل الألمنيوم أو الحديد لتوليد الشوارد المعدينة المواتقة والتي تحمله بسرعة بتفاعلاتٍ تلقائية لإنتاج الهيدروكسيدات و/أو بولي الهيدروكسيدات المواتقة التي تعتبر عوامل متذرة.
- ينتج تحمل المياه كهربائياً بتفاعلٍ مواتٍ فقاعاتٍ صغيرة من غاز الأكسجين عند المصعد وأخرى من غاز الهيدروجين عند المهبط، تلتتصق هذه الفقاعات بالندف لتطفو بها إلى السطح.

3. التفاعلات الجارية عند المرابط (Electrodes reactions)

(électrodes)

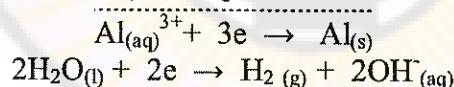
1.3. المصعد الذواب من الألمنيوم:

التفاعلات الجارية عند المصعد



تعاني شوارد الألمنيوم الناتجة فوراً تفاعلاتٍ تلقائية لتشكل هيدروكسيد و/أو بولي هيدروكسيدات الألمنيوم، فيمكن أن يتشكل عند حلمسة شوارد الألمنيوم الشوارد { } $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4^-$, $\text{A}_{17}(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{A}_{18}(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3^{5+}$ } $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ التي تتحول في النهاية إلى $\text{Al}_{(s)}$.

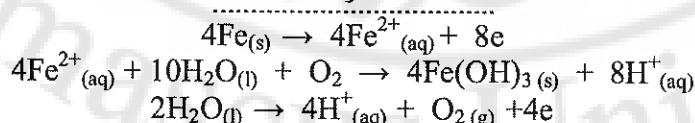
التفاعلات الجارية عند المهبط



2.3. المصعد الذواب من الحديد:

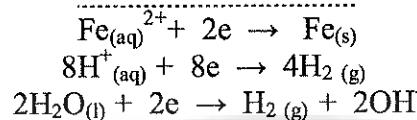
1.2.3. الآلية الأولى:

التفاعلات الجارية عند المصعد



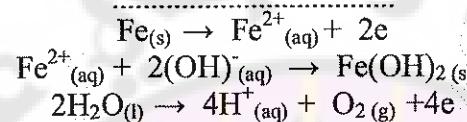
يمكن أن تشكل شوارد الحديد أصنافٍ أحادية الحد $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و معقداتٍ هيدروكسيدية بوليميرية $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, } $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ حسب pH الوسط.

التفاعلات الجاربة عند المهبط

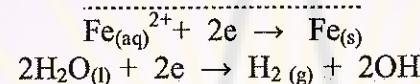


2.2.3. الآلة الثانية:

التفاعلات الجاربة عند المصعد

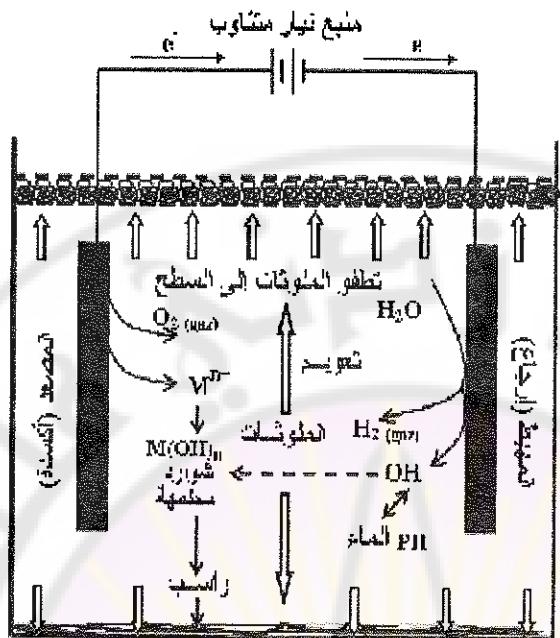


التفاعلات الجاربة عند المهبط



4. الظواهر الجاربة خلال عملية التخثير الكهربائي:

- تساهم الشوارد المعدنية المحللة في الماء ($\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$)، الناتجة عن الأكسدة الكهربائية للمصعد في تعديل الشحنات السطحية السالبة للدقائق الملوثة.
- تعد هيدروكسيدات وبيولي هيدروكسيدات المعدنية سطوح امتراد فعالة، تمتاز على سطحها الملوثات الموجودة في محلول.
- تلتصق فقاعات الأكسجين والهيدروجين المتولدة عند المصعد والمهبط بالملوثات المتسبحة، الدقائق المعلقة، الجسيمات الغروية والهيدروكربونات، وتحملها إلى سطح محلول بعملية تدعى التعويم الكهربائي (Electroflootation).
- يقوم الأكسجين المتولد عند المصعد بدور مؤكسد يشجع انقسام الجزيئات العضوية ليس من بإجراء معالجة حيوية لاحقة.
- يبين الشكل 1-6/ الظواهر الجاربة في أثناء عملية التخثير الكهربائي.



الشكل 1-6

5. العوامل المؤثرة في عملية التخثير الكهربائي:

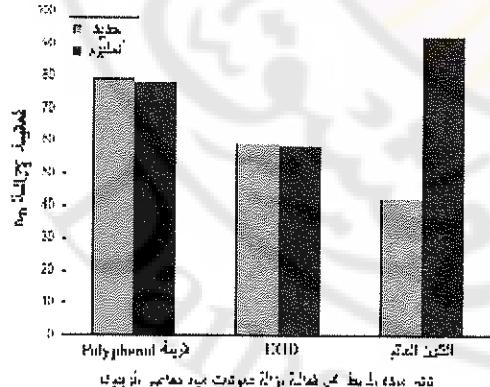
1.5. تأثير مادة المرابط (Effect of Electrode Material):

يمكن أن يصنع المصعد النواب والمبهط من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين، ويعتبر الألミニوم والحديد

من أكثر المواد المستخدمة لتصنيع المصعد النواب.

لا يكون استخدام مربطين فقط، في أحيان كثيرة، بمحدياً في معالجة المياه العادمة نظراً لمعدل المخلل المعدن الكبير، فيمكن استخدام عدة مرابط أحادية أو ثنائية القطب موصولة على التسلسل أو على التفرع.

بيان /الشكل 2-6/ تأثير مادة المرابط في فعالية معالجة مياه معاصر الزيتون العادمة.



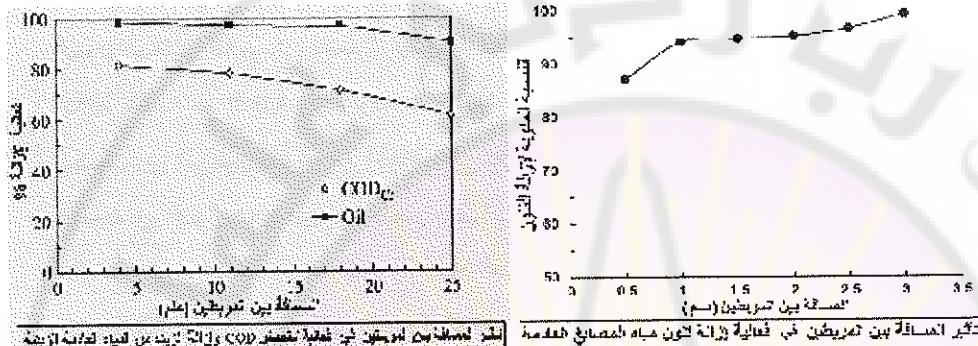
الشكل 2-6

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

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

لكن على العكس يمكن ملاحظة زيادة فعالية العملية بازدياد المسافة بين المراقب في بعض الحالات مثل إزالة تلوّن مياه المصايف العادمة الذي يمكن أن يكون بسبب قلة تحرك الشوارد المتولدة لتمكّن وبالتالي فرصة أكبر للتكتل وتشكيل السبخات التي لها القدرة على امتصاص جزيئات الصباغ.

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



الشكل 3-6

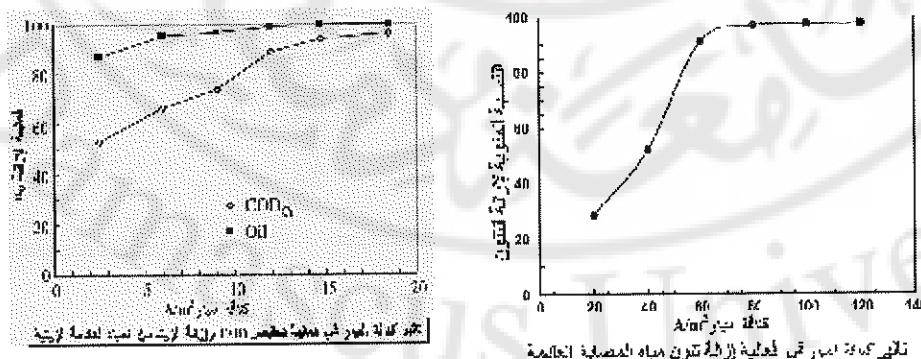
5.3. تأثير كثافة التيار الكهربائي (Effect of the current density)

: (du courant)

من المعلوم أن التيار الكهربائي لا يحدد فقط معدل كمية المختثر المتولد، بل معدل إنتاج الفقاعات وحجمها، ومقدار غلو التسبخات أيضاً، فهو يؤثّر بشدّة في فعالية عملية التخثير الكهربائي. يمكن أن يكون ارتفاع فعالية المعالجة بزيادة كثافة التيار الكهربائي عائدًا إلى ازدياد كمية الألミニوم أو الحديد المتأكسدة كهربائيًا عند تطبيق تيار مرتفع، مؤديةًّا لتناسب ترسّيب أكبر تزيل معها مقدارًا أكبر من الملوثات.

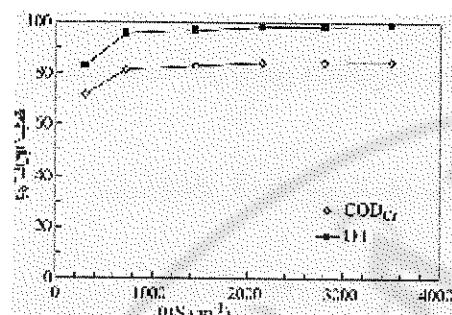
يبين /الشكل 4-6/ تأثير كثافة التيار الكهربائي في فعالية معالجة المياه العادمة بتناسبة التخثير

الكهربائي.



الشكل 4-6

4.5. تأثير ناقليّة الماء (Effect of Water conductivity)



[نجد بذلك أنّ الناقليّة الماء تؤثّر على فعالية التخلّيص، وإنّ الزيادة في الناقليّة تؤثّر على تحسين إزالة الملوثات]

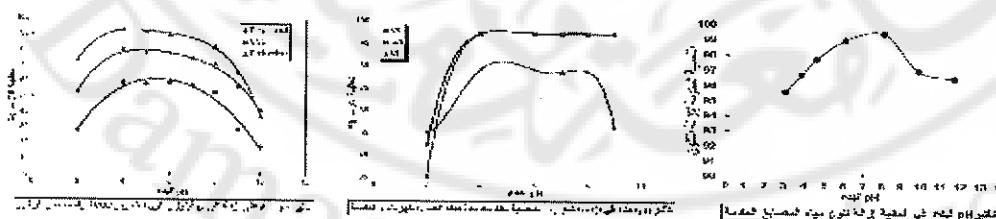
الشكل 5-6

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 الناقليّة وفعالية معالجة المياه العادمة بـ تقنية التخلّيص الكهربائي.

5.5. تأثير الـ pH الابتدائي للمحلول (Effect of initial pH)

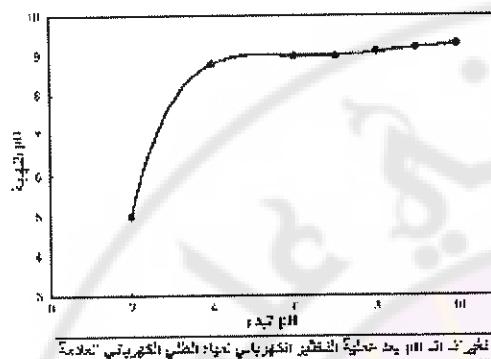
يؤثر pH البدء تأثيراً كبيراً في فعالية التخلّيص الكهربائي. تكون فعالية المعالجة قليلة جداً في ($pH < 2$) و($pH > 10$) بسبب الخواص المذبذبة لـ هيدروكسيد الألミニوم، فهو لا يرسّب في الوسط الحمضي القوي وتبقى شوارد الألミニوم في المحلول، بينما ينحل في الوسط القلوي القوي ليتشكل AlO_2^- . لوحظ ظهور الفعالية الكبيرة لـ معالجة أغلب الملوثات عندما يتراوح الـ pH الابتدائي للمحلول بين (4-6)، بينما لـ معالجة مياه الأصباغة بين (8-9)، كما يبيّن /الشكل 6-6/.



الشكل 6-6

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

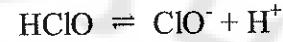
في حالة فوق مشبعة، يساعد في تحريره انطلاق فقاعات الهيدروجين المتولدة عن المهبط مؤدياً لارتفاع pH ، وعكن أن يعود السبب أيضاً لتشكل شوارد الهيدروكسيل عند المهبط.



الشكل 6-7

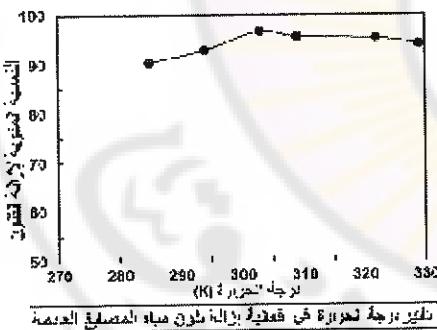
يبين /الشكل 6-7/ العلاقة بين pH المحلول البدائي وبين pH المحلول النهائي.

بالإضافة إلى ذلك، إذا كان pH البداء حمضيّاً، سيتجه التفاعلان التاليان بالاتجاه المعاكس مؤديان لارتفاع pH :



أما إذا كان الوسط قلويّاً في البداء ($\text{pH} > 8$) فلا يتغير pH النهاية كثيراً ربما لأن التخثير الكهربائي يعمل كوكاء pH .

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



الشكل 6-8

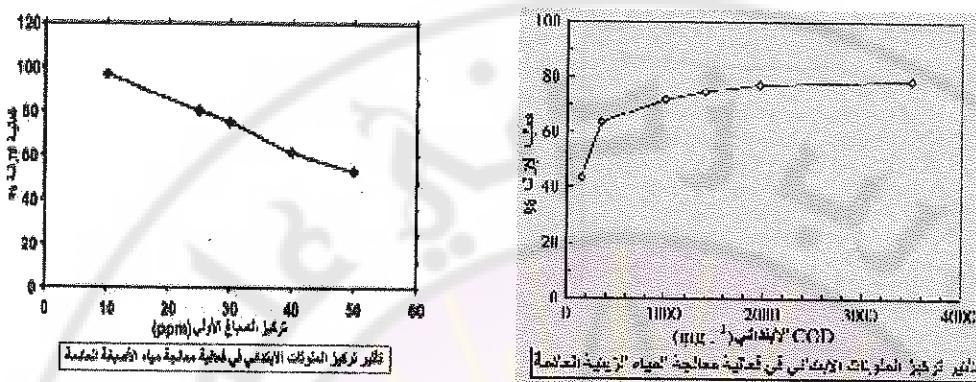
تزداد سرعة التفاعلات الكهربكيميايّة، مثل أي تفاعل كيميائي آخر، بازدياد درجة حرارة المحلول، ويترجع عن ذلك زيادة فعالية المعالجة أيضاً ولكن حتى درجة حرارة معينة تبدأ بعدها الفعالية بالتناقص تدريجيّاً كما يبين /الشكل 6-8/, قد يكون هذا عائدًا للازدياد الكبير بحركة الشوارد الناتجة في المحلول بشكل يقلل فرص تكتلها وتشكيلها للتسبيخات.

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 كمية من المعقدات الهيدروكسيدية المعدنية غير كافية لتخثير الكمية الزائدة من جزيئات الصباغ، أو بسبب استنفاد سعة امتصاص التسبيخات المشكّلة، وتسلك المعادن

الثقيلة نفس السلوك السابق. بينما يلاحظ ارتفاع فعالية إزالة المواد المستحلبة والماء المعلقة بازدياد كميّتها في المحلول كما يبيّن /الشكل 9-6/.



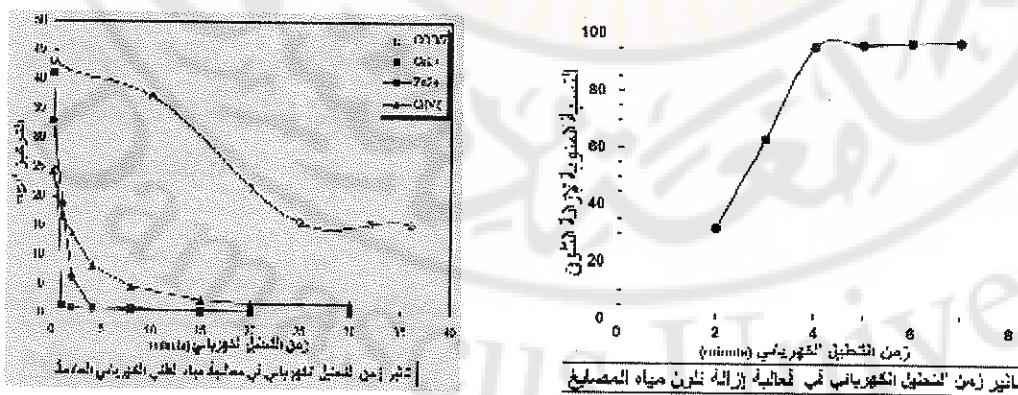
الشكل 9-6

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

يمكن أن يقسم زمن التخثير الكهربائي إلى زمنين رئيسيين، زمن التحليل الكهربائي وزمن التسخين.
 يؤثر زمن التتدف بفعالية المعاجلة أكثر من زمن التحليل الكهربائي.

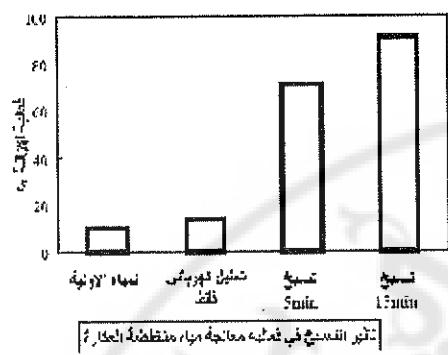
1.8.5. زمن التحليل الكهربائي (Le temps de l'électrolyse) (Electrolysis time)

تزداد الفعالية خلال التحليل الكهربائي، كما يبيّن /الشكل 10-6/، لأنّها تتعلّق مباشراً بتركيز الشوارد الموجبة المتحرّرة عن أكسدة المصعد التي تعدل شحنة الدلائقي وتساعد على التخثير، فيزداد تركيز هذه الشوارد في المحلول بزيادة فترة التحليل الكهربائي.



الشكل 10-6

2.8.5. زمن التصفيف (Le temps de la flocculation) (Flocculation time)



الشكل 6-11

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

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

تشابه آلية التخثير الكهربائي مثيلتها في التخثير الكيميائي من حيث أن الكاتيونات هي المسئولة عن تعديل الشحنات السطحية، ولكن تختلف صفات الندف المتشكلة، فتتميز الندف الكيميائية بمحملها الكبير ومحثواها الغني بالماء المرتبط مما يؤدي إلى صعوبة تخلصها منه بعكس ندف التخثير الكهربائي التي تكون أكثر جسامةً وجاهزةً للترشيع وسهولة التخلص من الماء المرتبط لقلة محثواها منه. يتميز التخثير الكهربائي بتجنب إضافة المواد الكيميائية مما ينفي احتمال تلوث ثانوي ناتج عن المواد الكيميائية المضافة في التخثير الكيميائي. توفر الفقاعات الغازية المترولدة في أثناء التخثير الكهربائي تعويم الملوثات والنندف إلى سطح المحلول فيمكن جمعها وإزالتها بطريقة أسهل. ويتميز التخثير الكهربائي بإزالة الدقائق شديدة الصغر وبإتاجه بعد المعالجة تياراً ذا محتوى أقل من المواد الصلبة المنحلة (TDS) بالمقارنة مع التخثير الكيميائي بالإضافة إلى بساطة التجهيزات المستخدمة وسهولة تشغيلها والتكلفة المعقولة الناتجة عن الطاقة الكهربائية اللازمة (تدرس الآن إمكانية استخدام ألواح للاستفادة من الطاقة الشمسية واستبدال المرآبطة).

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 (Total suspended solids) (TSS)، (BOD)، (Les solides suspendus totales).
- 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، الطلسي الكهربائي، الدباغة والصباغة.

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

8. مراحل دباغة الجلود (Hides Tanning) :

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

هدف عملية دباغة الجلود إلى تحويلها جلود مدبورة قابلة للاستخدامات الأخرى، حيث تفيد عملية الدباغة بارتباط سلاسل كولاجين الجلد بروابط مستعرضة (Cross-linking) (Enchaînement) مع عوامل الدباغة المختلفة لتحقيق الأمور التالية:

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

تم عملية دباغة الجلود بثلاث مراحل رئيسية: مرحلة التحضير للحصول على الجلد الجاهز الملحق والمحظط، ومرحلة الدباغة، ومرحلة الحصول على المنتج النهائي التي تلي عملية الدباغة.

تتضمن كلّ من المراحل السابقة خطواتٍ وعملياتٍ متعددةٍ متتابعةٍ يحملها فيما يلي:

1.8. مرحلة تحضير الجلود:

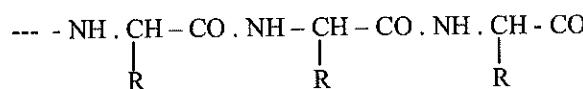
يصبح الجلد، بعد معالجته بالعمليات التي تتضمنها مرحلة تحضير الجلود والمبيبة في /الجدول 1-6/، جاهزاً لعملية الدباغة النهائية.

العمليات المتتابعة	المواد الكيميائية المستخدمة	محضيات الماء الناتجة	ملاحظات متعلقة بالعملية
عملية النقع Soaking Le trempage	كلوريد و كربونات الصوديوم. مواد مساعدة على استحلاب الدسم (Emulsifiers).	كمية عالية من الملح. كمية عالية من البروتينات. دم و دسم.	
عملية التكليس Liming Le limage	ماءات الكالسيوم لتجفيف الشعر. أملاح السلفيدات الملوثة جداً NaSH, Na ₂ S لترع الشعر.	كمية عالية من أملاح الكالسيوم والصوديوم. كمية عالية من السلفيدات.	- تستهلك حجماً كبيراً من الماء لأنها تتضمن عملية غسيل بالماء بعد ترع الشعر. - تساهم بنسبة نصف التلوث المائي الناتج عن كامل عمليات الدباغة BOD ₅ (نصف قيم (COD
عملية ترعرع الكلس Deliming Le délimage	أملاح الأمونيوم. ميتا ثانوي سلفيت الصوديوم.	كمية عالية من أملاح الأمونيوم الملوثة.	ترع الشعر بالكلس (يستخدم حالياً ترعرع الشعر ميكانيكيًّا)
(اتجاه إلى استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون)	سلفيدات متنوعة.	كمية عالية من السلفيدات الملوثة جداً.	تستهلك حجماً كبيراً من المياه كونها تتضمن عملية غسيل وشطف بالماء بعد ترع الكلس.
عملية التخيط Pickling La marinade	كلوريد الصوديوم. محاليل حوض عضوية (حمض النمل). حمض الكبريت.	محض ملوحة مرتفع. pH مياه منخفض.	
ترع الشحوم Degreasing Le dégraissage	مذيبات رباعي كلور الكربون، ثلاثي كلور الایتيلين، كحول). مواد مساعدة على الاستحلاب.	كلوريد الصوديوم. دهون وشحوم. مذيبات عضوية.	

الجدول 1-6

2.8 مرحلة الدباغة:

توجد عدة طرائق للدباغة الجلود، ويجب أن تكون كيمياء كولاجين الجلد مفهومةً لهم آليات الدباغة المختلفة المستخدمة. يتالف كولاجين الجلد من مجموعات حوض أمينية مرتبطة بعضها مع البعض الآخر بروابط أميدية، حيث يوجد حوالي عشرون حمضًا أمينيًّا مختلف في ما بينها بنوع البولي R.

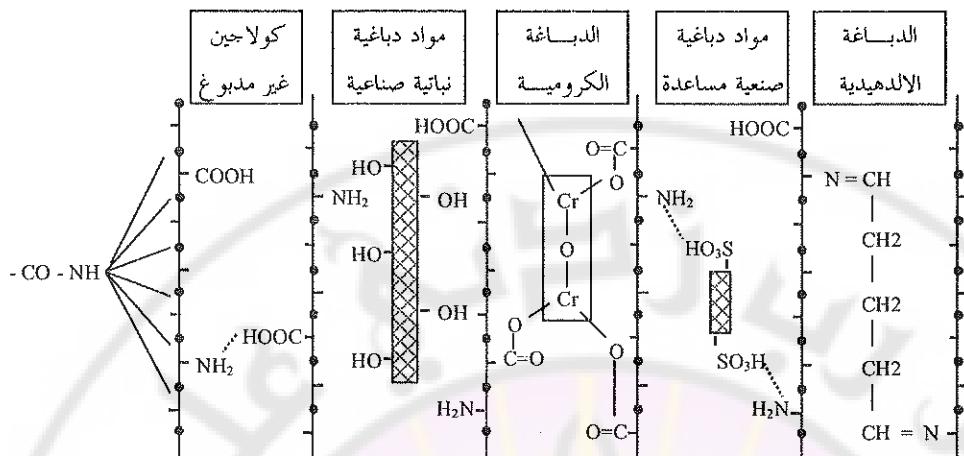


يبين الجدول 2-6/ الطرائق المختلفة لدباغة الجلد.

نوع الدباغة	المادة المستخدمة	الكميات المستخدمة	المبدأ العام	ملاحظات
عوامل الدباغة النباتية (Vegetable)	تستخدم نباتات مختلفة منها (الميسوزا، الكستانيا وغيرها)، حيث تحتوي أغلب النباتات على حمض العفص (Tannic acid).	15 - 40% دباغ تني حسب المنتج النهائي.	تشكل الزمر الميدرو كسيلية الفينولية في مواد النباتات روابط ميدرو جينية مع زمر NHCO الموجسدة في كولاجين الجلد.	- لا تعطي منتجًا جيداً بالمقارنة مع الدباغة الكرومومية. - لا تعد الدباغة النباتية مرحلة ملونة جداً لبياه الدباغات.
عوامل الدباغة الألدهيدية (Aldehyde)	- محلول فورم الدهيد. - محلول Glutaraldehyde	40% فورمالين. 2-8% الدهيد.	تشكل روابط مشتركة بتفاعل الالهيد مع زمر NH ₂ الموجسدة في كولاجين الجلد.	تسمى عملية الدباغة هذه Blanc (Wet white). (mouillé)
عوامل الدباغة المعدنية (Mineral)	الدباغة الكرومومية يستخدم أكسيد الكروم، كربونات الكروم، إضافةً لوجود كربونات وبيكربونات الصوديوم.	1 من أكسيد الكروم Cr ₂ O ₃ بين زمر COOH في كولاجين الجلد وبين عوامل الدباغة.	تشكل روابط تساندية ما بين زمر COOH في كولاجين الجلد وبين عوامل الدباغة.	- تسمى عملية الدباغة (Wet blue). (Bleu mouillé) - بعد تيار الماء الناتج خطراً وملوثاً لاحتواه نسباً مرتفعة من شوارد الكروم، بالإضافة إلى أنه حمضي وعالي الملوحة.
عوامل الدباغة المساعدة	الدباغة بالألميروم يستخدم أكسيد الألミニوم، إضافةً لوجود كربونات وبيكربونات الصوديوم.	1 من أكسيد الألミニوم Al ₂ O ₃	لا تشكل روابط مستقرة، بل تشكل جسورة ملحية بين زمر حمض السلفونيك الحمضية وزمر NH ₂ في الكولاجين.	لا تستخدم هذه العوامل منفردة بل مع عوامل دباغة أخرى.
عوامل الدباغة الزيتية (Oil)	زيت السمك ومواد أخرى.	25 - 40% من زيت السمك.	يعمل الزيت على تخفيف الياف الجلد.	تستخدم لإنتاج جلد Chamois.

الجدول 2-6

يبين /الشكل 12-6/ مخطط آلياتٍ مختلفةٍ لطرائق الدباغة الآتية الذكر.



3.8. مرحلة الحصول على المنتج النهائي:

يصبح الجلد، بعد معالجته بالعمليات المبينة في /المجدول 3-6/ التي تتضمنها هذه المرحلة، جاهزاً للاستخدامات المختلفة.

العمليات المتتابعة	المواد الكيميائية المستخدمة	محتويات المياه الناتجة	الملحوظات المتعلقة بالعملية
عملية التعديل Neutralizing La neutralisation	مواد قلوية مختلفة.	كمية من الحموض المتبقية. وجود بعض القلوبيات.	- تستهلك الكثير من الماء لشطف بقايا الحموض والقلوبيات. - هدف هذه المرحلة هو تعديل حموضة الجلد.
عملية التدسيس Fat liquor Ensuifer de la graisse	مواد دسمة صناعية. زيوت مسلفنة.	كمية 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 آئفة الذكر.	ترفع محتويات المياه الناتجة من COD التيار المطروح.
الفحص النهائي Final washing Le dernier lavage		نسب صغيرة من مواد التدسيس ومواد الصباغة.	- تستهلك الكثير من الماء. - هدف هذه المرحلة هو غسيل بقايا الصباغ على الجلد.

9. المياه العادمة الناتجة عن الدباغات (Tanneries Wastewater)

: (tanneries)

يمكن أن تعرف مياه الدباغات العادمة بأنها عبارةً عن مزيج من المواد الحيوية مصدرها الجلود الحيوانية، ومن مجالٍ واسعٍ من المواد الكيميائية العضوية واللاعضوية، فهي تحتوي عادةً على تراكيز مرتفعةً من: الكلوريدات، السلفونات الأليفاتية، الكبريتات، الایتوکسيلات العطرية والأليفاتية، بولي فينولات مسلفنة، متكتافلات حمض الأكريليك، حمض دسمة، أصبغة، بروتينات، سكريات منحلة، شوارد الكروم الثلاثي والسداسي، وسلفيادات متنوعة.

يتبيّن مما سبق أن المياه العادمة هي التحدى البيئي الأكبر الذي ستواجهه الدباغات بسبب طرحتها الكثير من المشاكل البيئية نذكر منها: المواد المعلقة، 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	التقلية (, 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 الماء، الماء والتربة بتكافعه الثلاثي، ويتشكل الكروم السداسي نتيجة عمليات طبيعية ونشاطات إنسانية.

تحتوي المياه العادمة الناتجة عن عمليات الطلی 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 بسمية أخفض من الكروم السادس (الموكسد القوي) الذي يتميز أيضاً بسرعة انتقاله وتحركه في التربة.

11. بعض الأمثلة عن معالجات مياه الديباغات العادمة المطبقة عالمياً:

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

يتكون من مرحلتين:

- محطة ذات نظام معالجة كامل للكروم كيميائياً (ترشيح، تثثير بإضافة كبريتات الألمنيوم، ترسيب كيميائي هيدروكسيد الكروم بإضافة ماءات الصوديوم ولسلفید المنغنيز بإضافة كلوريد المنغنيز)، متبع بفصل الحمأة الناتجة.
- إنتاج أكسيد الكروم عالي النوعية وإنتاج المشتقات الكرومومية الأخرى من الحمأة الناتجة عن المحطة المذكورة.

2. نظام استرجاع الكروم من المياه العادمة (المكسيك):

تحت هذه المياه بإضافة أكسيد المغذير أو كربونات الصوديوم بجرعاتٍ مختلفة، كما جُربت عدة أنواع من البوليمرات ذات الشحنة السالبة لتحسين ترسيب حمأة الكروم (هيدروكسيد الكروم) التي يعاد حلها بواسطة حمض الكبريت. يرتكز محلول كبريتات الكروم الناتج بشكلٍ كافٍ ليعاد استخدامه مباشرةً في عملية الديباغة الكرومومية. تجري عملية المعالجة هذه وفق أربع خطوات: الفصل الفيزيائي للمواد الصلبة المعلقة، تثثير وترسيب كيميائي، أكسدة حفظية للسلفیدات، وأخيراً معالجة حيوية. يبيّن الجدول 5-6 تركيب المياه قبل وبعد هذه المعالجة:

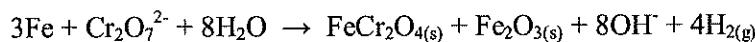
	pH	BOD mg/l	COD mg/l	TSS mg/l	TDS mg/l	S ²⁻ mg/l	Cr (III) mg/l
قبل المعالجة	3.5	5000	6000	2000	20000	4000	3000
بعد المعالجة	7.2	500	300	200	1500	10	1.4

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

الجدول 5-6

3.11. نظام معالجة مياه الديباغات بالتقانات الكهربائية (عالمياً):

يتكون من مراحل تتضمن: ترقيد وترشيح، تثثير وتعويم كهربائي، ترسيب كيميائي، معالجة حيوية، معالجة الحمأة الناتجة. لوحظ عند استخدام الحديد كمربطٍ في التثثير الكهربائي تشكيل راسب أسود من سلفيد الحديد، وإرجاع شوارد الكروم السادس إلى الكروم الثلاثي وترسبها على شكل كروميت الحديد.





القسم العملي

1. الكواشف والمخاليل المراد تحضيرها:

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

2. خطوات العمل:

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

يعاير الكروم الكلي بعد أكسدة العينة وتحويل الكروم الثلاثي إلى كروم سداسي بواسطة الماء الأكسجيني كما يلى:

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 المتبقى. يتبع غليان المزيج حتى التأكد من زوال الماء الأكسجيني تماماً.
يرد المزيج، ثم يحمس الوسط بحمض الكبريت المركز، (هل تلاحظ أي تغير لوني ناتج عن تحميس الوسط?).

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

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

- تؤخذ عينتان من مياه الدباغات قدر كلٍ منها (10ml)، ويُضبط pH المحلولين عند قيمة معينة متساوية ثم تمددان إلى (50ml) بالماء المقطر.
- تُستخدم صفائح ألمانيوم ذات أبعاد معينة كمصدِّع ومهبط وتوضع في محلول الأول.
- تُستخدم صفائح حديدي لها نفس أبعاد صفائح الألمنيوم كمصدِّع ومهبط وتوضع في محلول 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 المتبقى في كل محلول بعد عملية المعالجة باستخدام ملح مور (0.01N).

3.2. دراسة تأثير تغير الـ pH الابتدائي للمحلول مياه الدباغات في فعالية عملية التخثير الكهربائي:

- تؤخذ عينتان من مياه الدباغات قدر كلٍ منها (10ml)، ويضبط pH المحلولين عند قيمتين مختلفتين وتحتله عن القيمة المستخدمة في التجربة السابقة ثم تدдан إلى (50ml) بالماء المقطر.
- تُستخدم صفائح المنيوم (أو حديد) ذات أبعاد معينة كمصدرٍ 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 المتبقى في كل محلول بعد عملية المعالجة باستخدام ملح مور (0.01N).

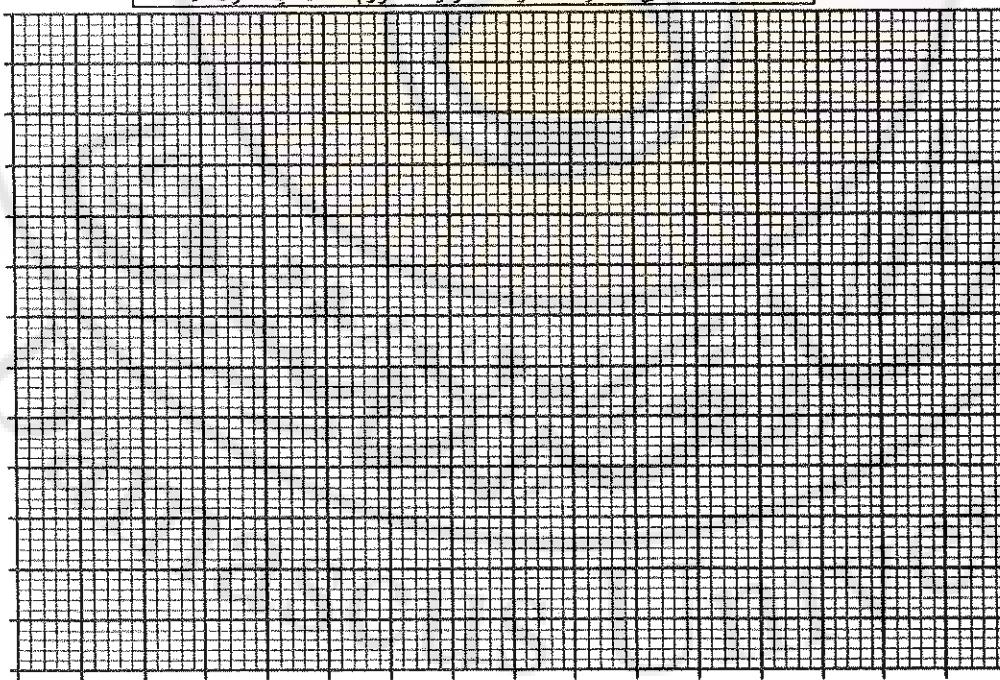
4.2. معالجة مياه الدباغات بطريقة أخرى ثم مقارنة فاعليتها مع فعالية المعالجة بالتخثير الكهربائي:

- تُرسب شوارد الكروم بإضافة جرعة محددة من ماءات الصوديوم أو من كربونات الصوديوم.
- تُرسب السولفييدات بإضافة جرعة محددة من كلوريد المغنت.
- يُحدد تركيز شوارد الكروم المتبقى في المحلول بعد عملية فصل الرواسب الناتجة بالترشيح.

نتائج معالجة مياه الرياحنات العادمة بـ تقنية التخمير والتغوم الكهربائي

التاريخ:		أسماء المخللين:						
		الماء الكلية =		TDS =	pH =	محلول مياه الرياحنات قبل المعالجة		
		محلول مياه الرياحنات العادمة بعد المعالجة بالتخمير الكهربائي						
نسبة الملوحة لازالة الكروم	تركيز الكروم الكلي	النافورة	نسبة إزالة TDS%	TDS	pH فاني	pH بدائي	نوع المسوى المستخدم	كمصدر
نسبة الملوحة لازالة الكروم	تركيز الكروم الكلي	النافورة	نسبة إزالة TDS%	TDS	pH فاني	pH بدائي	نوع المرتب المستخدم وتركيزه	المعالجة بطريقة التغوم الكيميائي

متحمي المعايرة الكهمونية لشوارد الكروم الكلية في محلول مياه



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

= pH الابتدائي

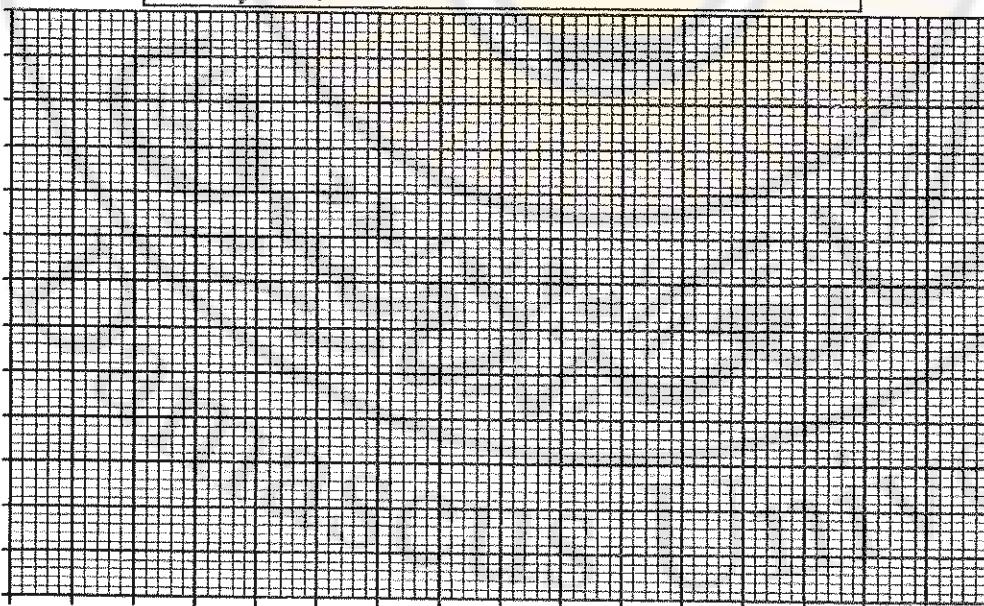
المصدر:



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

= pH الابتدائي

المصدر:



ملحق ١

/جدول ٦-٦/ جدولٌ بين فعالية تقانة التخمير الكهربائي في التخلص من بعض الملوثات

البلد	التركيز الأولى	التركيز بعد التخمير الكهربائي	نسبة الإزالة
(سي) 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%
(سي) Chlорieviphos	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%
(سي) Cypermethrin	1.30 mg/l	0.07 mg/l	94.60%
(سي) DDT	0.261 mg/l	0.002 mg/l	99.20%
(سي) Diazinon	34.00 mg/l	0.21 mg/l	99.40%
(سي) 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%
(سي) 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%
(سي) 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

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

كثافة التيار: 46mA/cm²,

زمن التدفق: 300s,

pH of the effluent: 8.5

الجدول 6-7

ملحق 3

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

Comparison between Electroflootation & conventional Coagulation

Comparaison entre L'electroflootation et la coagulation conventionnelle

المؤشرات	النسبة المئوية للإزالة (%)	
	معالجة تقليدية	معالجة بالتعويم الكهربائي
العلاقات 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 ثلات مراحل:

- المرحلة الأولى:** استخدام مصدع من الحديد لتحويل السلفيد إلى سلفيدات الحديد الراسبة والكروم السادس إلى كروم ثلاثي يرسب بشكل كروميت الحديد.
- المرحلة الثانية:** استخدام مصدع من الألミニوم لتسهيل ترسيب الجسيمات الغروية المعلقة.
- المرحلة الثالثة:** استخدام مصدع من التيتانيوم مطلي بأكسيد (Ir/Ta/Ru) لتسهيل ترسيب الجسيمات الغروية المعلقة وإزالة الرواسب الرائدة من الألミニوم والحديد ولتسهيل أكسدة الجزيئات العضوية المعقّدة.



الباب الثالث
انبعاثات الملوثات الغازية

EMISSIONS OF AIR POLLUTANTS
LES EMISSIONS POLLUANTES EN AIR



دراسة انبعاث الملوثات الغازية في الماء (1)

تحديد تركيز الغازات الحمضية في الماء وطرائق معالجتها وتحديد القدرة المؤكسدة للماء

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 ببلوت الهواء مجموعة الشوائب الموجودة فيه الناتجة عن مواد متعددة، هذه الشوائب تُعرض البيئة أو حياة الكائنات الحية للخطر.

ويمكن أن تُعرف الانبعاثات (Emissions) بأي المُصطلح المستخدم لوصف الغازات والدقائق التي تُطرح في الهواء أو تصدر عن مصادر متعددة.

تختلف أنواع وكميات الانبعاثات سنويًا، ويعد سبب هذه الاختلافات إلى التغيرات في الاقتصاد، وفي الشطاطات الصناعية، والتقدم التقني، وإلى المرور ووسائل النقل، وإلى عدة عوامل أخرى مختلفة.

2. مصادر الانبعاثات (Sources of emissions)

- مصادر ثابتة (Point sources): تتضمن أشياء ثابتة كبيرة مثل المعامل ومحطات توليد الطاقة.

- مصادر متحركة (Mobile sources): تتضمن وسائل نقل مثل السيارات، الشاحنات والطائرات وأي شيء آخر متحرك يطرح تلوثاً في الهواء.

- مصادر من أصل حيوي (Biogenic sources): تتضمن الأشجار، الغطاء النباتي، تسريرات 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 المعاييرية (Les polluants critères) (Criteria pollutants)

تعنى 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 المعاييرية" على مجموعة ملوثات الهواء الرئيسية التي تشمل أحادي أكسيد الكربون، الرصاص، أكسيد الأزوت، 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. وبعد 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 بقليل عمليات نقل الأكسجين لأعضاء الجسم لتظهر تأثيرات 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 أمكمة صهر الحديد، ومشاركة مواد حرق القمامه ومصانع البطاريات الحديدية-الحمسية في هذه الانبعاثات. يعتبر الإنسان والحيوان والأسمك الأكثر عرضةً لهذا الملوث عن طريق استنشاقه ودخوله في الغذاء والماء والتربة. يتراكم الرصاص في الدم والعظام والعضلات والدسم ليسبب مشكلات عديدة للأعضاء بالأخص المخ والأعصاب والقلب.

3.3. أكسيدات الأزوت NOx (Nitrogen oxides)

هي مصطلح عام لمجموعة غازاتٍ شديدة التفاعلية، تقوى كل منها آزوت وأكسجين بنسبة مختلفة. تتشكل عند احتراق الوقود بدرجات حرارة مرتفعة، ونذكر من مصادر انبعاثها الرئيسية: محركات

المركبات، المرافق الكهربائية، عمليات حرق الوقود في الحالات الصناعية والاقتصادية والمدنية. تسبب أكاسيد الأزوت بجلاًً واسعاً من الآثار الصحية والبيئية ستدكر في التجربة التالية (التجربة السابعة).

4.3. أوزون المستوى الأرضي (Ground-level ozone) :

لا يصدر هذا الملوث مباشرةً في الهواء وإنما يتولد في المستوى الأرضي بتفاعلٍ كيميائي بين أكاسيد الأزوت والمركبات العضوية الطيارة VOCs (Les Volatile organic compounds) (composés organiques volatiles) بوجود ضوء الشمس. تشارك كل المصادر التي تصدر المركبات العضوية الطيارة وأكاسيد الأزوت في تشكيل الأوزون، ونذكر منها الغاز العادم لمحركات المركبات، الانبعاثات الصناعية، أبخرة الغازولين وال محللات العضوية. يسبب هذا الملوث العديد من المشاكل الصحية وخصوصية التنفسية منها و يؤثر سلباً في النظام البيئي (Ecosystem).

5.3. المواد الدقيقة PM :

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

6. ثانوي أكسيد الكبريت (Sulfur dioxide) :

يتتمي لعائلة غازات أكاسيد الكبريت SOx التي تتحلل جيداً بالماء. يوجد الكبريت في جميع المواد 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. يتحلل غاز ثانوي أكسيد الكبريت في بخار الماء لتشكيل حمض الكبريت، كما يتفاعل مع الملوثات الغازية الأخرى في الهواء لتشكيل كبريتات ومواد أخرى لها تأثيراتٍ ضارة على الإنسان والبيئة. يسبب غاز ثانوي 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 الخيط AAQS :

وضعت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية معايير جودة الهواء الخيط وذلك للملوثات الرئيسية الستة الوارد ذكرها سابقاً. قُسمت هذه المعايير إلى: معايير أولية (Primary standards) لحماية الصحة العامة والتي تتضمن الأطفال والمسنين ومرضى الربو، ومعايير ثانوية (Secondary

standards) لحماية المراقب العامة والتي تتضمن الوقاية من انخفاض الرؤية والأضرار على الحيوان والغطاء الباتي والمحاصيل الزراعية والأنبوبة.

الملوث	المواصفات الرئيسية	معدل الازمة	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 µg/m ³	المعدل الفصلي (ثلاثة أشهر)	نفس الرئيسية
ثاني أكسيد الأزوت	0.053 ppm (100 µg/m ³)	سنوي (المتوسط الحسابي)	نفس الرئيسية
المواد الدقيقة (PM ₁₀)	50 µg/m ³	سنوي (المتوسط الحسابي)	نفس الرئيسية
المواد الدقيقة (PM _{2.5})	150 ug/m ³	24-hour	
الأوزون	15.0 µg/m ³	(المتوسط الحسابي) سنوي	نفس الرئيسية
أكسيد الكبريت	65 ug/m ³	24-hour	
	0.08 ppm	8-hour	نفس الرئيسية
	0.03 ppm	(المتوسط الحسابي) سنوي	-----
	0.14 ppm	24-hour	-----
	-----	3-hour	0.5 ppm (1300 ug/m ³)

الجدول 7-1

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

يعد كلّ من غاز ثانوي أكسيد الكربون، وأكسيد الأزوت، وغاز ثانوي أكسيد الكبريت من أهم الغازات الحمضية الموجودة في الهواء التي تؤدي إلى تلوثٍ كبيرٍ في الغلاف الجوي.

ينتج غاز ثانوي أكسيد الكربون بشكلٍ رئيسي عن عمليات التنفس، التعدين وتوليد الطاقة، وتأثير الانبعاثات الكبيرة منه سلباً على البيئة لمشاركة فيما يسمى "ظاهرة الدفيئة الكونية" (Global warming) المسؤولة عن ارتفاع درجة حرارة الأرض وتعرف هذه الظاهرة أيضاً بظاهرة "البيت الزجاجي" (Greenhouse effect). تسمى الغازات التي تساهمن بظاهرة الدفيئة الكونية بغازات البيت الزجاجي (Greenhouse gases) (Les gazes à effet de serre) (serre).

يعد غاز ثانوي أكسيد الكبريت المسؤول عن الأمطار الحمضية، ومشاركة أكسيد الأزوت في ظاهرة الأمطار الحمضية والدفيئة الكونية أيضاً، وتكون مسؤولة عن "تراجع طبقة الأوزون" (Ozone depletion) (La déplétion de l'ozone).

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

يُعرَف مصطلح المطر الحمضي بأنه جمجم جميع أشكال الترسبات (من ندى، ضباب، أمطار) التي لها pH أخفض من pH المياه النقية المتوازنة مع CO₂ (حوالي pH=5.6). يلحق المطر الحمضي الضرر بالأبنية

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

يدخل غاز ثانوي أكسيد الكربون إلى الغلاف الجوي حيث ينحل بسهولة في بخار الماء لتشكيل حمض الكربون.

تدخل الغازات الحمضية الأخرى إلى الغلاف الجوي ومنه إلى التروبوسفير، حيث يتآكسد غاز ثانوي أكسيد الكبريت لتشكيل حمض الكبريت في حالته الغازية والسائلة، حيث يؤدي الأوزون وجذور الهيدروكسيل والماء الأكسجيني دوراً هاماً في هذه العملية. في الحالة السائلة يتحلله SO_2 أو لا ليتشكل حمض الكبريتي قبل أن تجري عمليات أكسدة مراحل مختلفة ليتشكل حمض الكبريت. بينما يتآكسد غاز أحادي أكسيد الأزوت بواسطة الأوزون وجذور HO_2 ليتشكل NO_2 أو لا الذي يتآكسد إلى حمض الأزوت بواسطة جذور الهيدروكسيل ويندخل مواد محفزة.

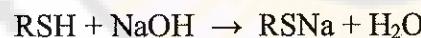
7. بعض طرائق تخفيض انبعاثات غاز ثانوي أكسيد الكبريت:

1.7. معالجة قبل الاستخدام:

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

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

يموي النفط السائل على التيولات RSH المتحللة فيه والتي تميز بخواص حمضية. يعالج هذا النفط بمحلول من ماءات الصوديوم فتفاصل التيولات لتشكل الأملاح الموقعة التي تصبح غير منحللة في النفط بل في الماء.



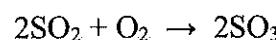
• يمكن نزع مركبات الكبريت التي لا تملك خواص حمضية بعملية السلفنة حيث تصبح حلوله في حمض الكبريت.

• طرائق حيوية (Biological methods):

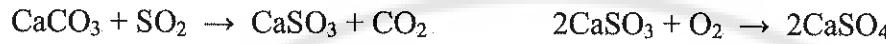
تستخدم حالياً طرائق حيوية لترعى مركبات الكبريت من القطافات النفطية وتفكيكها أنتيمياً. يستخدم لهذا الغرض أحياe دقيقة تتغذى على مركبات الكبريت، حيث تفرز أنتيمياً يفكك هذه المركبات ويحولها إلى شكل قابل للاستهلاك كغذاء من قبل الأحياء الدقيقة.

2.7. معالجة بعد الاستخدام:

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



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



تطوير طرائق احتراق للفحم للتقليل من انبعاث غاز ثاني أكسيد الكبريت، وهي حلولٌ تكنولوجيةٌ بحثيةٌ.

يستخدم حالياً لتحفيض انبعاث غاز ثاني أكسيد الكبريت من غازات عوادم السيارات مرشحاتٌ أسطوانية تركب على العادم (Exhaust) (L'échappement) من شأنها امتصاص الغازات الملوثة امتصاصاً فزيائياً وامتصاصاً كيميائياً.

-

-

-

القسم العملي

١. تحديد تركيز الغازات الحمضية في الهواء:

يعتمد مبدأ التجربة على قرقرة الهواء داخل محلول قلوي معلوم التركيز. يختص هذا محلول القلوي الغازات الحمضية الموجودة في الهواء، وتحدث بذلك عملية تعديل. يعاير محلول القلوي بعد عملية الامتصاص، ويُعين عدد مكافئات الغازات الحمضية من الفارق بين عدد مكافئات محلول القلوي قبل وبعد عملية القرقرة.

١.١. الكواشف والحاليل المطلوبة:

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

١.. خطوات العمل:

- يُقيس محلول ماءات الصوديوم المحضر.
- يُوضع (300ml) من محلول ماءات الصوديوم في وعاء القرقرة الموجود في الوحدة المبينة في الشكل ٦-١.
- يُشعل حراق مجاور للوحدة يعمل على المازوت.
- تُشعل الوحدة لتسحب المضخة الهواء الحبيط وغمره على محلول القلوي وذلك لمدة نصف ساعة.
- يعاير محلول القلوي بعد عملية القرقرة وتحسب كمية الغازات الحمضية في الهواء.

٢. معالجة ابعاث الغازات الحمضية في الهواء:

يعتمد مبدأ التجربة على تمرير الهواء على برج امترال فحمي قبل قرقرته داخل محلول قلوي معلوم التركيز. يختص هذا محلول القلوي الغازات الحمضية المتبقية بعد عملية الامتصاص، وتحدث بذلك عملية تعديل.

يعاير محلول القلوي بعد عملية الامتصاص، ويُطرح تركيز القلوي المتبقى من التركيز الأولي ليحصل على عدد مكافئات الغازات الحمضية المتبقية.

١.٢. الكواشف والحاليل المطلوبة:

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

2. خطوات العمل:

- يُقيس محلول ماءات الصوديوم المحضر.
- يُوضع (300ml) من محلول ماءات الصوديوم في وعاء القرفة الموجود في الوحدة المبينة بالشكل.
- تُوضع كمية مناسبة من الفحم الفعال في برج الامتزاز.
- يُشغل حراقًّا بجاور للوحدة يعمل على المازوت.
- تُشعل الوحدة لتسحب المضخة الهواء الحارق وتمررها على برج الامتزاز ومنه إلى محلول القلوي وذلك لمدة نصف ساعة.
- يُعاير محلول القلوي بعد عملية القرفة وتحسب كمية الغازات الحمضية المتبقية بعد المعالجة.

3. تحديد السعة المؤكسدة للهواء:

يُعبر 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 معایرة اليود المترجر حسب التفاعل:



1.3. الكواشف والمخاليل المطلوبة:

- (100ml) من محلول يوديد البوتاسيوم: يُحل مقدار (10gr) من يوديد البوتاسيوم مع (0.3gr) من Na_2HPO_4 و (2gr) من KH_2PO_4 ويُكمل الحجم إلى (100ml) بواسطة الماء المقطر.

- (100ml) من محلول تيوسلفات الصوديوم ($2 \times 10^{-4} M$).
- (100ml) من محلول شائي كرومات البوتاسيوم ($12 \times 10^{-4} N$).
- حمض الخل المركز.
- حمض الكربونيك المركز.
- مشعر مطبوخ النساء.

2. خطوات العمل:

- يُقيس محلول تيوسلفات الصوديوم المحضر.
- يُعاير محلول اليود إذا كان ملوناً قليلاً قبل إجراء التجربة.

- يُوضع حجم معلوم من محلول يوديد البوتاسيوم في وعاء القرقرة. يعزل عن الضوء.
 - تشغّل الوحدة لتسحب المضخة الهواء الحيط وتمرره على محلول يوديد البوتاسيوم وذلك لمدة نصف ساعة.
 - يعاير محلول بعد عملية القرقرة بواسطة محلول تيوسلفات الصوديوم وتحسب كمية الأوزون في الهواء.
- يبين الشكل 1-7/ الجهاز المستخدم في التجارب السابقة.



الشكل 1-7

التاريخ:	أسماء المخلين:
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 البعضيات 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 السعة المؤكسدة للهواء	
	تركيز محلول تيوسلافات الصوديوم الحضر
	تركيز اليود المتحرر بعد عملية القرقرة
	حجم الهواء الداخل إلى الوحدة
	كمية الأوزون في الهواء

دراسة انبعاث الملوثات الغازية في الماء (2) تحديد تركيز غازات أكسيد الأزوت في الماء وطرق 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)

أكسيد الأزوت NOx مصطلح عام لمجموعة غازات شديدة التفاعلية، تحيي كل منها آزوت وأكسجين بنساب مختلفة. تتشكل عند احتراق الوقود بدرجات حرارة مرتفعة، ونذكر من مصادر انبعاثها الرئيسية: محركات المركبات، المرافق الكهربائية، عمليات حرق الوقود في الحالات الصناعية والاقتصادية والمدنية، كما يمكن أن تتشكل أكسيد الأزوت طبيعياً.

تسبب أكسيد الأزوت مجالاً واسعاً من الآثار السلبية في الصحة والبيئة بسبب المجال الواسع من المركبات والمشتقات المختلفة التي تضمنها هذه العائلة والتي تتضمن ثاني أكسيد الأزوت، حمض الأزوت، أكسيد الأزوت، الترات وأكسيد الأزوي.

2. الآثار الصحية والبيئية لأكسيد الأزوت (Health & environmental impacts of nitrogen oxides)

- الضباب الدخاني (Smog): يتشكل عند تفاعل أكسيد الأزوت مع المركبات العضوية الطيارة VOCs بوجود ضوء الشمس. يسبب هذا الضباب مشاكل تنفسية حادة.

- المطر الحمضي (Acid rain) (La pluie acide): تفاعل أكسيد الأزوت مع المركبات الأخرى في الهواء لتشكيل حمض الأزوت الذي يسقط إلى الأرض على شكل أمطار، ضباب، ثلوج أو دقائق جافة.
- الدقائق (Particles) (Les particules): تتفاعل أكسيد الأزوت مع الأمونيا، الرطوبة والمركبات الأخرى في الهواء لتشكيل دقائق بابعاد صغيرة تؤثر في الأجهزة التنفسية.
- تدهور نوعية المياه (Water quality deterioration) (La détérioration de la qualité de l'eau): تؤثر الحمولة الزائدة من الأزوت الموجودة في المسطحات المائية في التوازن الكيميائي للعناصر المغذية المستهلكة من قبل النباتات والحيوانات المائية، فيمكن أن تسبب ظاهرة الإثراء الغذائي التي تسبب بدورها استرداد الأكسجين من الماء.
- الدفيئة الكونية (Global warming) (L'effet de serre): يندرج أحد أعضاء هذه العائلة وهو أكسيد الأزوت، بين غازات البيت الرجاحي التي تسبب ارتفاع درجة حرارة الأرض وارتفاع مستوى البحار.
- مواد كيميائية سامة (Toxic chemicals) (Substances chimiques toxiques): تتفاعل أكسيد الأزوت في الهواء بسرعة مع المواد الكيميائية العضوية وحتى مع الأوزون لتشكل مجالاً واسعاً من المتجانس السامة مثل جذور النترات، التروزامين و مركبات التترو الحلقية العطرية Nitroarenes.
- ضعف الرؤية (Visibility impairment) (La détérioration de visibilité): يمكن للدقائق المتراكمة المعلقة ولثاني أكسيد الأزوت منع نفاذ الضوء في المناطق الحضرية مسبباً ظاهرة الضبابية التي تحد من الرؤية.

3. قياس كمية الملوثات الغازية (Measurement of air pollutants)

(polluants de l'air)

تُجرى قياساتٌ دوريةً لكميات الملوثات الغازية بقصد إحداثٍ تحسيناتٍ في نوعية الهواء، كما تتوضع معايير جديدة وتطور طرائق اختبار حديثة بحيث يمكن تطوير القوانين الخاصة بتلوث الهواء وفرضها في المجتمع لتطبيقها.

يُعرف عامل الانبعاث (Emission factor) (Le facteur de l'émission) بأنّه العلاقة بين كمية الانبعاثات الناجمة وبين النشاط الصادرة عنه. تستعمل عوامل الانبعاث للتتبّع بمستويات الانبعاثات لعدة صناعاتٍ مختلفة.

ويُقصد بعمليات جرد الانبعاثات (Emission inventories) (L'inventaire de l'émission) بأنّها كميات الملوثات المقاسة خلال مدة زمنية. يمكن أن تقارن عمليات جرد الانبعاثات بمستويات الملوثات في الهواء في منطقةٍ ما لتحديد فيما إذا كانت الانبعاثات الزائدة تختلف عن نوعية الهواء.

4. أكسيد الأزوت بوصفها ملوثاً صناعياً وبعض طرائق تخفيضها:

تنتج أكسيد الأزوت، كما ذكر سابقاً، عند احتراق المشتقات النفطية بالهواء وبوجود لهب حار، حيث يتحدد في درجات الحرارة المرتفعة (1570K) كل من الأزوت والأكسجين الموجودين في الهواء لتشكيل غاز أكسيد الأزوت الذي يتآكسد بأشعاعي الهواء مرة أخرى لتشكيل غاز ثانائي أكسيد الأزوت.



لما كان التفاعل الأول ماصاً للحرارة، فيمكن أن تفكك أكسيد الأزوت مشكلة الأزوت والأكسجين لدى تبريد الغازات المشكلة.

نورد فيما يلي بعض الطرائق المتّبعة عالمياً في تخفيض نسبة انبعاثات أكسيد الأزوت الناتجة عن الصناعة:

1.4. يمكن التقليل من تشكيل أكسيد الأزوت في غرف الاحتراق من خلال تخفيض درجة حرارة اللهب.

2.4. يمكن التخفيف من انبعاث هذه الأكسيد بإجراء عمليات الاحتراق على مراحلتين:

- المرحلة الأولى: مرحلة الحرارة العالية، ويُحدّد من توافر الأكسجين بتراكيز عالية للحد من تفاعله مع الأزوت.
- المرحلة الثانية: تزويد المنظومة بزيادة من الأكسجين لإتمام الاحتراق في درجات حرارة منخفضة.

3.4. الإرجاع الانتقائي الخفزي لأكسيد الأزوت:

تعتمد هذه التقانات على تحويل أكسيد الأزوت غير الحلول في الماء وثاني أكسيد الأزوت في التيار الغازي إلى غاز الأزوت وبخار ماء باستخدام الأمونياك.



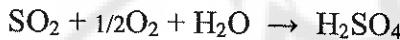
يكون من الممكن عند استخدام حفارٍ معين تخفيض درجة حرارة حدوث هذا التفاعل الإرجاعي من 900°C إلى المجال ما بين (180 - 450°C) وباستخدام زيادة طفيفة من الأمونيا. يحدث تفاعل ثانويٌ غير مرغوب هو أكسدة الأمونيا بالأكسجين حسب التفاعل التالي.



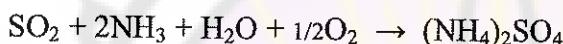
3.4. طريقة SNOX لتخفيض انبعاثات أكسيد الأزوت والكبريت من الغازات العادمة الصناعية:

طُورت هذه الطريقة في معمل للصناعات التعدينية في مدينة Essen الألمانية عام 1987 باستخدام مراحل متعددة:

- المرحلة الأولى: إزالة الغبار من الغاز العادم باستخدام فلاتر خاصة.
- المرحلة الثانية: امتصاص غاز ثاني أكسيد الكبريت على الفحم الفعال، ثم يُحول إلى حمض كبريت في مجال درجات حرارة يتراوح بين (80-150°C)، ويُحفظ الحمض الناتج في مسامات نظام الفحم الفعال. تتجاوز نسبة فصل غاز ثاني أكسيد الكبريت بهذه الطريقة (85%).



- المرحلة الثالثة: تُمزج الأمونيا مع الغاز العادم لتجري عملية إرجاع أكاسيد الأزوت الانتقائية الحفظية المذكورة سابقاً والتي ترجع فيها هذه الأكاسيد إلى الأزوت، بالإضافة إلى تحويلباقي من غاز ثاني أكسيد الكبريت حسب التفاعل التالي:



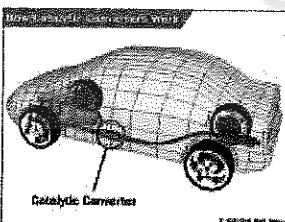
- مرحلة تشغيل الفحم الفعال: ينشط الفحم الفعال حرارياً بدرجات حرارة تبلغ (300°C)، فيتولد عندئذ تيارٌ غنيٌّ بأكاسيد الكبريت يستخدم لإنتاج حمض الكبريت أو ثاني أكسيد الكبريت السائل.

5. أكاسيد الأزوت بوصفها ملوثاً منبعثاً عن وسائل النقل، وبعض طرائق تخفيضها:

1.5. تركيب غازات عوادم محركات السيارات والعوامل المؤثرة فيه:

نتيجة أزمة 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 تُحمل مكونات الغاز العادم بالمواد التالية: ثانوي أكسيد الكربون، أحادي أكسيد الكربون (عن محركات الغازولين خصوصاً)، هيدروكربونات أليفاتية وعطرية (VOC)، أكاسيد آزوت، دقائق معلقة، ثانوي أكسيد الكبريت، هيدروجين، الدهيدات مختلفة، كيتونات متنوعة، بالإضافة إلى آثارٍ من الأمينات والفينولات والأمونيا و HCN.

ينتَرِ تركيب الغاز العادم بعدة عوامل منها: نوعية الوقود نفسه ومحواه من المركبات المختلفة، كمية ونوعية الإضافات المضافة إلى الوقود، نسبة الماء الداخل إلى غرفة الاحتراق، بالإضافة إلى العوامل المتعلقة بالمحرك من نظام الاشتعال فيه حتى بنية المحرك وطريقة التشغيل.



2.5. طريقة لتخفيض بعض الملوثات المنبعثة عن عادم محركات

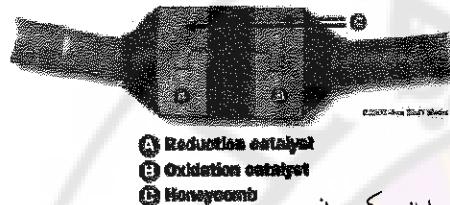
السيارات:

يُعد استخدام المحوّلات الحفظية (Catalytic converter))Le (

الشكل 1-7

الطريقة الأكثر فعالية في تخفيف التلوث الناتج عن غازات عوادم السيارات.

تُجهَّز السيارات الحديثة اليوم بمحولاتٍ حفزيَّة ثلاثة الاتجاه (Three-way) كما يُبيَّن / الشكل 1-8، وتُعود هذه التسمية إلى الانبعاثات الثلاث التي يمكن أن تخضُّها وهي أحادي أكسيد الكربون، المركبات العضوية الطيارة وأكاسيد الأزوت.



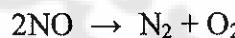
يتَّألف المحول الحفزي من نظامٍ مدمج يستخدم نوعين مختلفين من المحفازات: حفاز إرجاع، وحفاز أكسدة / الشكل 2-8.

يتضمن النوعان السابقان بنيةً سيراميكية مطليةً بحافزٍ معدني يَكون عادةً من البلاتين، الروديوم و/أو البلاديوم، وتطلُّى هذه المحفازات بطبيعةٍ متوسطةٍ بغية إيجاد بنية لها أكبر مساحة سطحيةٍ ممكنة / الشكل 3-8.

يُجَب أن يكون الوقود المستخدم عند المعالجة بالمحولات الحفزيَّة حالِّ من الرصاص، لأنَّه يمكن للرصاص أن يُتلف سطح المحول ويُسمِّي المحفازات.

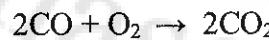
1.2.5. حفاز الإرجاع:

هو المرحلة الأولى في المحول الحفزي. يستخدم البلاتين والروديوم للمساعدة في إرجاع انبعاثات أكاسيد الأزوت إلى الأزوت الجزيئي والأكسجين، وذلك بوجود المركبات الميدروكربيونية غير المترقبة وأحادي أكسيد الكربون والميدروجين كمواد مرجعة.



2.2.5. حفاز الأكسدة:

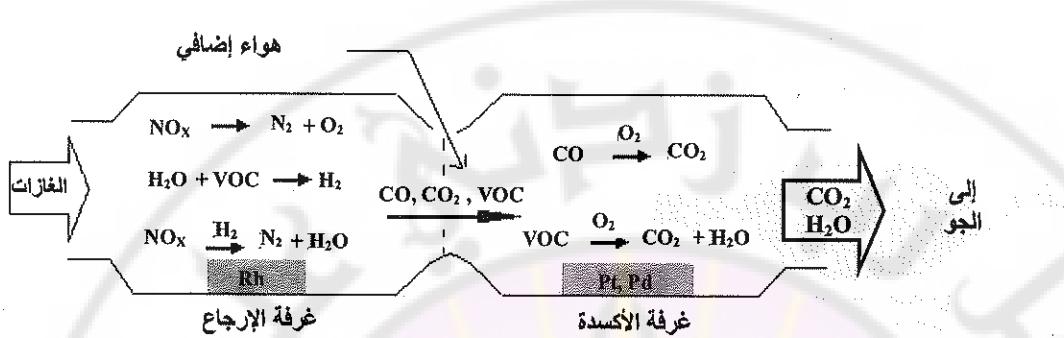
هو المرحلة الثانية من المحول الحفزي، تُخَفَّض فيها نسبة المركبات الميدروكربيونية غير المترقبة وأحادي أكسيد الكربون بأكسدتها فوق وسيطٍ من البلاتين والبلاديوم بواسطة الأكسجين الموجود في تيار الغاز العادم.



3.2.5. نظام التحكم:

المرحلة الثالثة في المحول الحفزي هي نظام التحكم الذي يراقب تيار الغاز العادم، ويستخدم هذه المعلومات لضبط نظام حقن الوقود. يوجد حساسًّا للأكسجين موضوعًّا في أعلى المحول الحفزي، يكون أقرب للمحرك منه للمحول. يعطي هذا الحساس معلوماتًّا عن محتوى الأكسجين في الغاز العادم إلى

كمبيوتر الحرك. يمكن لكمبيوتر الحرك زيادة أو إنفاص الأكسجين في تيار الغاز العادم الداخل إلى المحول بتعديل نسبة الهواء إلى الوقود.



الشكل 3-8

يبين الجدول 1-8 مقارنةً لتركيب تيار الغازات العادم قبل وبعد المعالجة بالمحول المحفزي.

	محركات الغازولين 1.8 liter			محركات дизيل (حقن مباشر) 1.9 liter			
	الانبعاثات (غ لكل كيلومتر)			الدقائق			
	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

القسم العملي

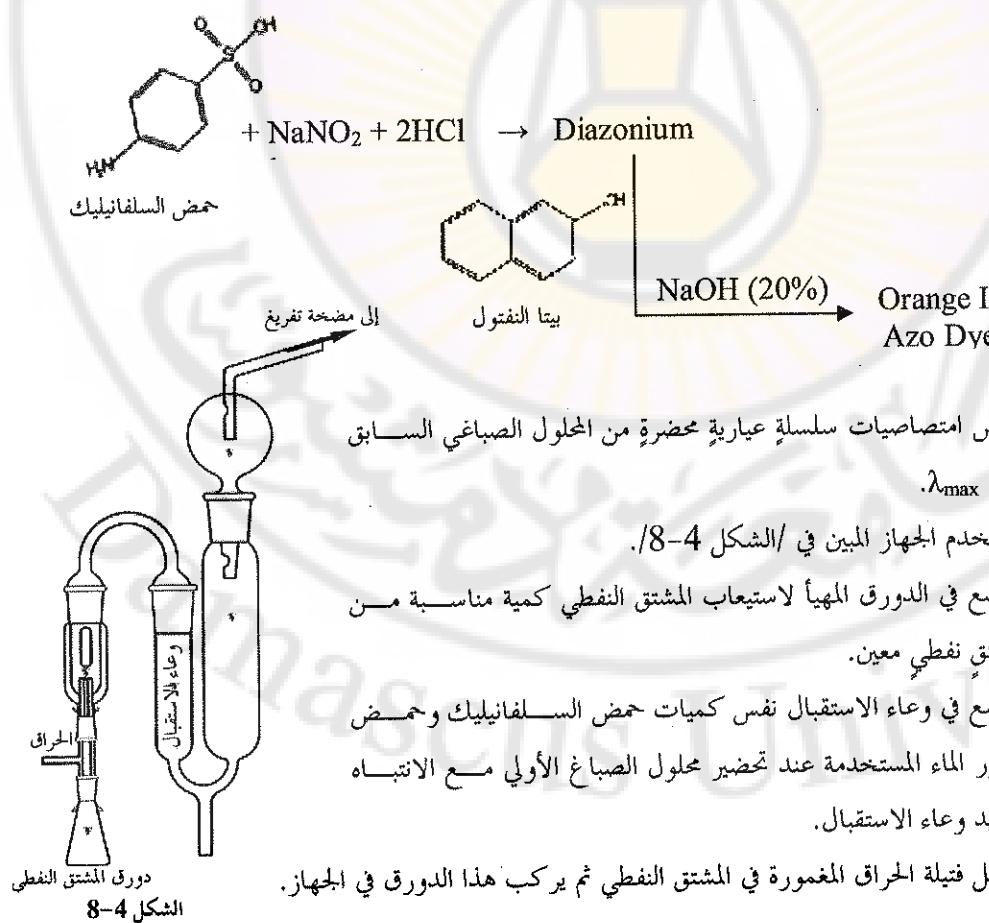
1. خطوات العمل:

يعتمد مبدأ هذه التجربة على تقدير كميات ثائي أكسيد الأزوت الناتجة عن الاحتراق المشتقات النفطية المختلفة باستخدام طريقة حساسة تعتمد على امتصاص غاز ثائي أكسيد الأزوت المتشكل عن عملية الاحتراق في محلول من حمض السلفانيليك ثم إضافته إلى محلول مظهر في وسط قلوي ليتشكل صباغ آزو. يمكن بهذه الطريقة قياس تراكيز تراوigh بين (0.005 - 5 ppm) من ثائي أكسيد الأزوت في الجو.

2. خطوات العمل:

1.2. تحديد تراكيز ثائي أكسيد الأزوت المنبعثة:

- تُحسب كميات المواد اللازمة من معادلة التفاعل أدناه لتحضير (500ml) من محلول صباغ آزو أولي (صباغ II Orange) الحمضي تركيزه (1×10^{-3} mol/l)، ويضبط pH هذا محلول على القيمة (9).



- تُشغل المضخة الهوائية لقرفة الغازات الناتجة عن الاحتراق المتولد في وعاء الاستقبال.
- تستمر عملية القرفة 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 القرفة، يضاف محلول وعاء الاستقبال إلى محلول المظهر المبرد على دفعات، ثم يضبط الـ pH على القيمة (9) وبعد تحجم ثابت، ثم تُحدد كمية ثاني أكسيد الأزوت المنبعثة في الهواء الناتج.

2. تخفيض تراكيز غازات أكاسيد الأزوت المنبعثة:

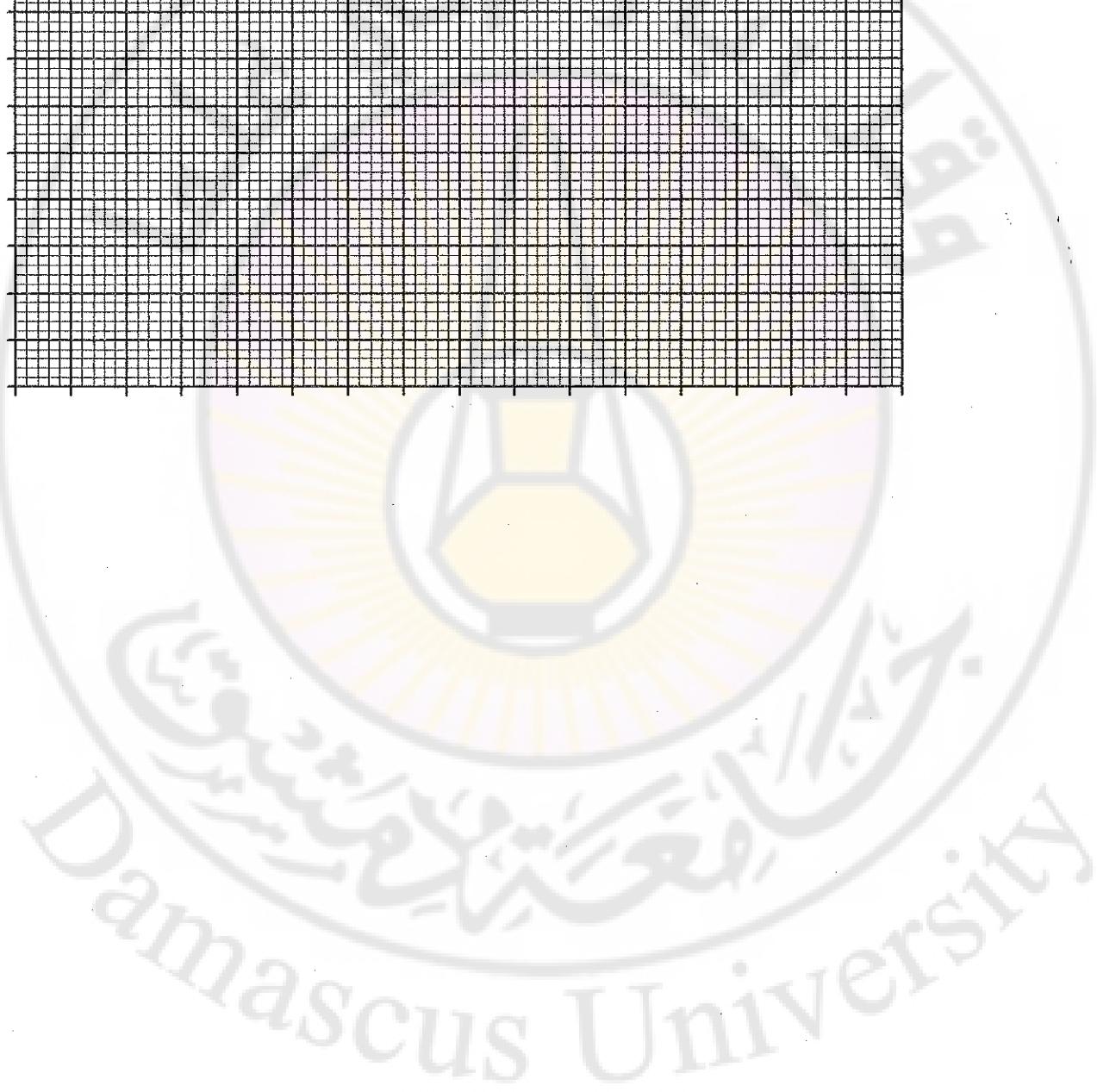
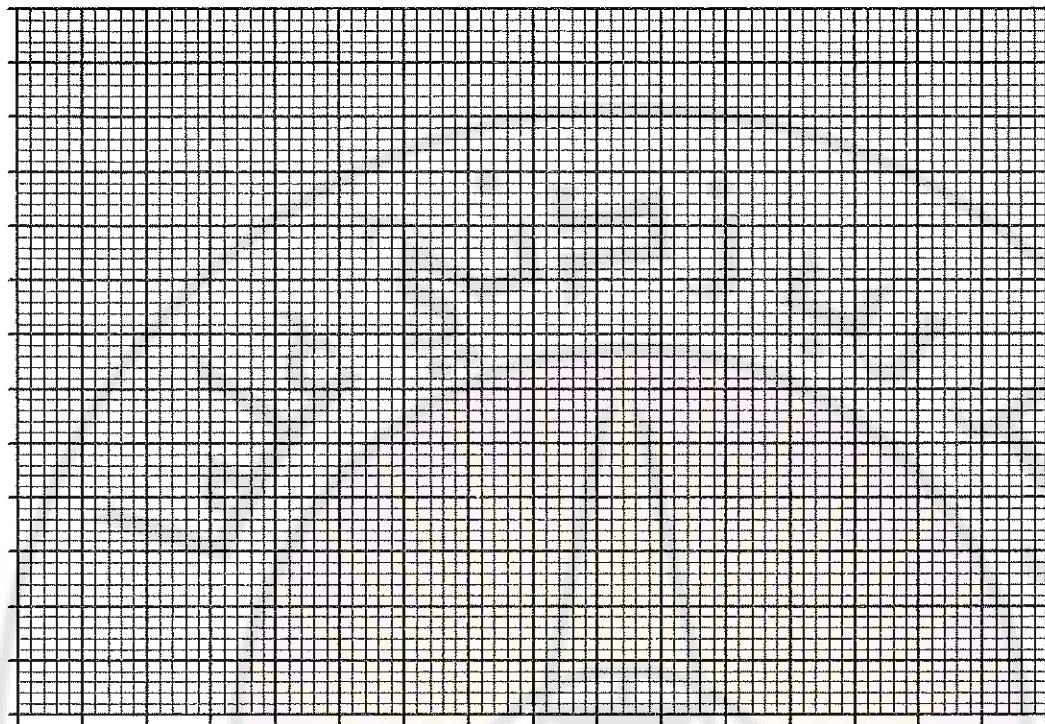
تكرر نفس الخطوات السابقة من حيث كميات المواد المستخدمة والمدة الزمنية، ولكن ترکب وحدة لقرفة ثاني أكسيد الأزوت المتشكل في محلول (10%) من الماء الأكسجيني الحمض بحمض الكربونيك بمعرفة، ثم يُحدد تركيز حمض الأزوت المتشكل في هذه الوحدة.

ال تاريخ:	أسماء المخللين:	
الامتصاصية	التركيز	السلسلة العيارية
		1
		2
		3
		4
		5

تحديد تركيز ثاني أكسيد الأزوت المنبعثة	
حجم الهواء الداخل	
امتصاصية محلول المتشكل	
تركيز ثاني أكسيد الأزوت المنبعث	

تخفيض تراكيز غازات أكاسيد الأزوت المنبعثة	
حجم الهواء الداخل	
امتصاصية محلول المتشكل	
تركيز ثاني أكسيد الأزوت المتبقى	
تركيز حمض الأزوت المتشكل	
النسبة المئوية لتخفيض غاز ثاني أكسيد الأزوت	

تشيل علاقه امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلاًلة تركيز كل منها





الباباية المراتحة

جامعة القدمة

CHEMISTRY OF SOIL

LA CHIMIE DU SOL



التجربة التاسعة

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 وخصائصها والأهداف المتوجهة من دراستها، ولذلك تختلف الطائق 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 أexelsها، أو عن مواد عضوية متحللة، أو عن كليهما معاً، وتكون صالحة كيميائياً وفيزيائياً لنمو النباتات ومدتها بالعناصر الغذائية الضرورية، وهي في حالة تحللٍ مستمرٍ تبعاً لتأثير العوامل المختلفة عليها".

3. مكونات التربة (Les composants du Sol) (Soil components)

لا تعد التربة مادةً واحدةً متجانسة، بل تتالف من مجموعة موادٍ يساهم كلُّ منها في إعطاء هذا النظام المحدد صفاتٍ وخصائصٍ، 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:

تنبع هذه المواد من بقايا الصخور الأصلية وتتألف من رمالٍ مختلفة الأقطار، وطين وأملاح، وتنقسم الأملاح البسيطة حسب درجة املاكه إلى أملاح سهلة الانحلال، متوسطة الانحلال، وصعبة الانحلال. قد تسبب الأملاح المنحلة في الماء أضراراً مختلفةً على النباتات حسب نوعها وكثافتها في التربة.

1.1.3. مركبات التربة العضوية:

تؤدي مركبات التربة العضوية دوراً مهماً في التفاعلات الكيميائية، كما أنها تحسن الخواص الفيزيائية والكيميائية والحيوية للتربة، وتساعد في حفظ ماءها.

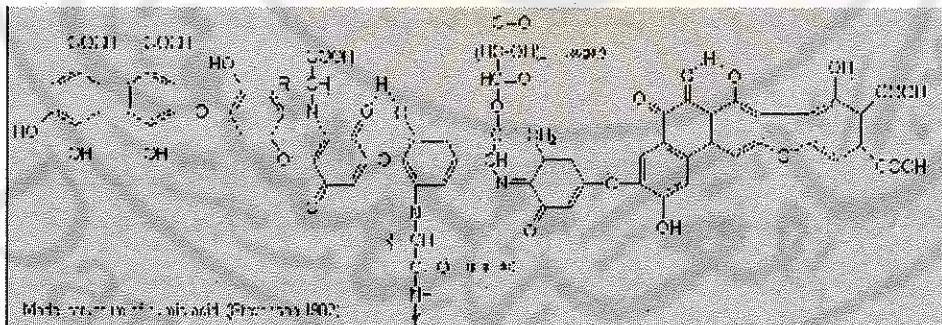
من المركبات العضوية الموجودة في التربة: السكاكر، البروتينات، الحموض الأمينية، الدسم، الشموع وبعض الحموض العضوية منخفضة الوزن الجزيئي.

كما يوجد في التربة مواد عضوية أكثر تعقيداً تسمى المركبات الدبالية المكونة من بقايا النباتات والحيوانات التي تحلت بفعل الأحياء الدقيقة في التربة وتحولت إلى خليطٍ معقدٍ يطلق عليه اسم الدبال (Humus).

يُعرف الدبال بأنه المنتج النهائي لتحلل المواد العضوية في التربة بفعل الأحياء الدقيقة، ويعد مادةً معقدةً عديمة الفناء لها مساحة سطحية كبيرة بالنسبة لحجمها، وتملك مراكز فينولية وكربوكسيلية مشحونة بشحن سالبة.

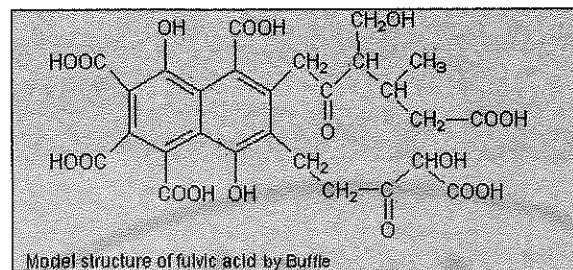
تقسم المركبات الدبالية وفق ذويها إلى ثلاثة قطافات:

- حموض الموميك (Humic acids): وهي قطرة المركبات الدبالية غير المنحلة في الماء في ظروفٍ حمضية ($pH < 2$) ولكنها منحللة في أواسط 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 القائم والأسود /الشكل 1-9/.



الشكل 1-9

- حموض الفوليفيك (Fulvic acids): وهي قطرة المركبات الدبالية المنحلة في الماء في جميع قيم pH ، والتي تمتلك العديد من الزمر الحمضية وتبقي في محلول بعد إزالة حموض الموميك بالتحميض. يتراوح لون هذه الحموض بين الأصفر والأصفر المائل إلى البني /الشكل 2-9/.



الشكل 2-9

• الهومين (Humin): وهو قطعة المركبات الدبالية غير القابلة للانحلال في الماء في جميع قيم pH، والذي يمتلك وزناً جزيئياً مرتفعاً. يكون لون الهومين أسوداً قاتماً.

2.3. الطور السائل:

يحمل الماء في أثناء مروره في الأرض جزءاً من المواد القابلة للانحلال، ويعرف حينئذ بال محلول الأرضي الذي يعتبر المصدر الرئيسي لغذاء النباتات.

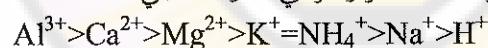
3.3. الطور الغازي:

يتمثل بالهواء الأرضي، وتنبع أهميته من أن جذور النباتات وكذلك الأحياء الأرضية تحتاجه للتنفس.

4. التبادل الشاردي للتربة (L'échange d'ion du sol) (Ion exchange of soil):

هو التبادل بين الشوارد الموجبة في محلول وبين الشوارد الموجبة الأخرى الموجودة على سطح أي مادة مشحونة بشحن سالبة مثل الطين (Clay) والدبال (Humus) في التربة.
يتتأثر التبادل الشاردي بالعاملين التاليين:

▪ قوة امتصاص الطين أو الدبال للشوارد والتي تتغير كما يلي:



▪ 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 تتحجر من قبل الشحن السالبة في وزن معطى من التربة، وهي تُعبر عن قابلية التربة لاحتياز العناصر المغذية ومنع ارتشاحها أبعد من الجذور، وبالتالي، كلما كانت قيمة السعة التبادلية الكاتيونية للتربة كلما كانت أكثر خصوبة، وتتأثر قيمتها بالـ pH، فهي تزيد بازدياد قيمة pH التربة.

يمكن أن تحتجز التربة العديد من الكاتيونات، منها العناصر المغذية للنبات (NH₄⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺)، المبيدات (مثل Paraquat) أو المعادن الثقيلة السامة (Ni⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺, Cr³⁺, Cd⁺⁺).

يُعبر عن السعة التبادلية الكاتيونية بواحدات (meq/100mg) أو (cmol/kg).

6. السعة التبادلية الأنيونية AEC) (Anion exchange capacity)

(d'échange anionique)

هي كمية الأنيونات القابلة للاستبدال، المحتجزة من قبل الشحنات الموجبة في وزنٍ معطى من التربة. تكون بعض الأنيونات حاضرة للاستبدال إذا امترت (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), بينما تكون الأنيونات الأخرى أكثر امتزازاً بحيث تشكل رواسب ولا تقدر على القيام بعملية التبادل الأيوني (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}). تتأثر قيمة AEC بالـ pH، فهي تتناقص بازدياد قيم pH التربة. يُعبر عن السعة التبادلية الأنيونية بوحدات (cmol_a/kg) أو (meq_a/100mg).

7. النسبة المئوية للإشباع القاعدي BS%) (Percentage Base Saturation)

(saturation en base)

تُعبر CEC كما رأينا عن مجموع جميع الكاتيونات القابلة للاستبدال سواءً كانت كاتيوناتٍ قاعدية (Al³⁺, H⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) أو كاتيوناتٍ حمضية (Al³⁺, H⁺). بينما يُعبر الإشباع القاعدي عن النسبة المئوية للسعة التبادلية الكاتيونية CEC المشغولة بالكاتيونات القاعدية فقط دون (Al³⁺, H⁺), أي مجموع جميع الكاتيونات القاعدية القابلة للاستبدال.

$$\% \text{BS} = \frac{\text{Base}}{\text{CEC}} \times 100$$

تكون التربة منخفضة الـ BS% حمضية بشكلٍ عام، حيث ترداد قيم BS% بازدياد pH التربة.

8. النسبة المئوية للإشباع بأحد الكاتيونات:

هو النسبة التي يشكلها هذا الكاتيون (cmol/kg) من السعة التبادلية الكاتيونية.

$$\% \text{Saturation} = \frac{\text{Cation}}{\text{CEC}} \times 100$$

فمنلاً، إن النسبة المئوية للإشباع الهيدروجيني هي كمية شوارد الهيدروجين، بالنسبة للسعة التبادلية الكاتيونية، التي تشغّل المواقع التبادلية، ويكون $\text{HS\%} + \text{BS\%} = 100\%$.

9. الحموضة والخصائص الموقية في التربة:

L'acidité et les propriétés) (Acidity & buffering properties in soil)

(tamponnées dans le sol)

- الحموضة الفعالة (L'acidité effective) (Effective acidity): هي حموضة محلول التربة المقاسة بواسطة مقياس pH مؤلفٌ من مسرى مرجعي ومسرى زجاجي.

- الحموضة القابلة للاستبدال (*L'acidité échangeable*) (*Exchangeable acidity*): هي الحموضة الموجودة على سطوح الجسيمات في التربة والتي يمكن أن تستبدل بواسطة محلول ملحي ($1M\ KCl$).

- الحموضة غير القابلة للاستبدال (*L'acidité nonéchangeable*): هي حموضة شوارد الهيدروجين والألنيوم غير القابلة للاستبدال أو التي تستبدل ببطء شديد بمحلول ملحي.

- الحموضة العكُوسة (*L'acidité inversée*) (*Reverse acidity*): هي كل الحموضة القابلة للمعايرة المرتبطة بالطور الصلب، وتساوي إلى مجموع الحموضة القابلة وغير القابلة للاستبدال، وتمثل السعة الموقية للتربة.

يحمل فيما يلي أهم المصادر التي تؤدي إلى حموضة التربة:

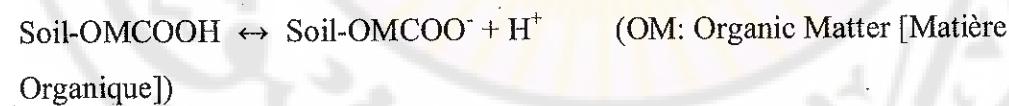
- استخدام الأسمدة الأزوتية الحاوية على الأمونيوم، حيث تنتج شوارد الهيدروجين خلال المرحلة الأولى من عملية الترثة لتحويل شوارد الأمونيوم إلى شوارد الترث.

- أكسدة الكبريت العنصري (S) أو البريت (FeS_2) ليتتج حمض الكبريت.

- تحلل بقايا النباتات والمحسنات العضوية المضافة إلى التربة لتنتج حموضاً عضوية وحمض الكربون.

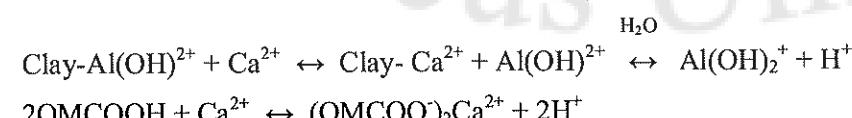
- المطر الحامضي الحاوي على مركبات حمضية مثل حمض الكبريت.

تقى جسيمات التربة من تغيرات pH الحاصلة نسبياً سواء نتيجة العوامل الحمضية السابقة أم نتيجة عملية التكليس (*Liming*) (*Le limage*) التي تعدل شوارد الهيدروجين وتختفي من الحموضة، حيث تحتوي جسيمات التربة حموضاً ضعيفاً متوازنة مع محلول التربة كما تبين المعادلات التالية:



حيث ينراوح كلا التفاعلين السابعين 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 تُنخفض أملاح التربة من pH بواسطة حمل الكاتيونات الحمضية القابلة للاستبدال (H^+ , Al^{3+}) إلى محلول التربة وبواسطة تحرير شوارد الهيدروجين من جموعات كربوكسيل الماء العضوية (OM) كما تبين التفاعلين التاليين الذي يتضمن كلاهما تبادلاً شاردياً.



10. تفاعلات الأكسدة-إرجاع في التربة (Redox reactions in soil)

(dans le sol)

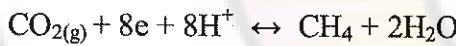
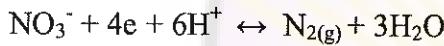
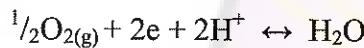
إن العملية الأساسية في هذه التفاعلات هو استنفاد أكسجين التربة وإرجاعها من قبل المستعمرات الجرثومية الهوائية، وذلك عندما توفر الشروط التالية التي تؤدي إلى إرجاع التربة:

- 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 كافية لتحقيق الفعالية الجرثومية.

يكون بعض شوارد التربة حظًّاً أوفر لدخولها في منظومة الأكسدة-إرجاع، حيث يبدي كلًّ من الأكسجين، التترات، المنغف، الحديد، الكبريتات، ثاني أكسيد الكربون خواص مستقبلة للإلكترونات (ثرجع)، بينما تكون المواد العضوية معطيات الكترونية خلال أكسدها من قبل الجراثيم الهوائية إلى حمض عضويٍّ وغاز ثاني أكسيد الكربون. تبين المعادلات التالية إرجاع المواد المذكورة سابقاً في التربة:



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 وترسب الكربونات.

تؤثر العديد من العوامل في سرعة وحجم إرجاع التربة، فمثلاً تملك إضافة مادةٍ عضوية إلى التربة بالإضافة إلى قابلية تحلل هذه المادة آثراً كبيراً عندما تكون التربة رطبة.

11. تلوث التربة (Pollution of soil)

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 والبتروليوم، أكسيد الأزوت الناتجة عن صناعة الأسمدة الآزوتية، غاز الكلور والأمونيا، الديوكسيجين الناتجة عن عمليات حرق النفايات، حيث تؤدي 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 الشاطط 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 المحاصيل الزراعية وخاصة الخضار والفاكهه.

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، فجميل مكونات الأسمدة الأخرى تحمل شحناً موجبة وتمتز على غرويات التربة، أما شوارد النترات فتحمل شحنة سالبة تمكّنها من التحرك بسرعةٍ باتجاه المياه الجوفية مسبباً تلوثها وخاصةً أنَّ أغلب أملاحها سهلة الانحلال بالماء.

تستخدم عادةً الأسمدة التالية: الآزوية كنترات الأمونيوم والبيوريتا، الفوسفاتية مثل TSP $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ، والأسمدة البوتاسيية مثل K_2SO_4 .

يمكن أن تضر الأسمدة بنظام التربة عندما تكون العناصر المغذية المعدنية موجودة أصلاً في التربة بصورة قابلة للفادة للنباتات وبتراكيز متوازنة، حيث تؤدي إضافة الأسمدة غير المدروسة وبشكلٍ عشوائي دون معرفة محتوى التربة من العناصر المغذية إلى الإنحلال بالتوازن بين العناصر المغذية مما يؤدي إلى تدني الإنتاج بظاهره معاكسه.



القسم العملي

1. قياس pH التربة:

يُحدد pH التربة في مزيج تربة/ماء 1:1 (w/w). يُوزن (5gr) من التربة المخففة ويضاف لها (5ml) من الماء متزوع الشوارد. يُحرك المزيج بشكلٍ جيد بواسطة قضيبٍ زجاجيٍّ مسمط لمدة نصف ساعة. يُترك المزيج للترقيد مدة ربع ساعة ثم يُحرك من جديد. يُقاس الـ pH بواسطة جهاز pH ذي مسرى زجاجي ومسرى كالوميل مرجعىٌ معايرٌ مسبقاً عند المحاليل الموقية ($pH=7$, $pH=4$, $pH=1$), حيث يخمس مسرى الجهاز في هذا المزيج المعلق.

2. تحديد محتوى المادة العضوية في التربة باستخدام الطريقة الرطبة (Modified Walkely-Black)

: (wet method)

1.2. الكواشف والمحاليل المطلوبة:

- محلول ثانى كرومات البوتاسيوم (1N).
- محلول ملح مور (0.5N): يُحضر في محلول (0.5M) من حمض الكبريت ويقيس بواسطة ثانى كرومات البوتاسيوم.
- حمض الفوسفور المركز.
- محلول مشعر ثانى فينيل الأمين: يُحل (0.5 gr) من ثانى فينيل الأمين في (100ml) من حمض الكبريت المركز ثم يصب هذا محلول فوق (20ml) من الماء المقطر. يحفظ هذا محلول في عبوة زجاجية عاشرة محكمة الإغلاق.

2. خطوات العمل:

- يُمزج حوالي (0.5gr) من التربة مع (40ml) من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم (1N)، ثم يضاف (20ml) من حمض الكبريت المركز.
- يسخن المزيج عند (120°C) لمدة (30min) باستخدام مكثفيٍ مرتد.
- يرد المزيج ثم يتم حجمه إلى حوالي (100ml) بالماء المقطر.
- يؤخذ (20ml) من المزيج ويضاف (5ml) من حمض الفوسفور كعامل عزل وثلاث نقاط من محلول المشعر.
- يعاير المزيج بواسطة ملح مور (0.5N). عند بدء تغير اللون يضاف نقطتين إضافيتين من 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 76/100):

$$\text{Total Organic "C" g.Kg}^{-1} = [3.9(N \cdot V - N \cdot V)]/m$$

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:

$$\text{Total Organic "Matter" g.Kg}^{-1} = \text{Total Organic "C" g.Kg}^{-1} \times 1.724$$

3. تحديد محتوى حمض الموميك (Humic acid) في التربة:

- يُستخلص حمض الموميك من التربة بغسلها ثلاث مرات بواسطة محلول (1N) من ماءات الصوديوم.
- تحمّض الرشاحة الناتجة حتى (pH < 2) ليرسب حمض الموميك.
- يرشح الحمض الناتج، ويغفف ثم يوزن.

4. تحديد تركيز نتروجين النترات في التربة بطريقة لونية:

4.1. المبدأ:

تفاعل شاردة النترات مع حمض فينول ثائي السلفون لتعطي لوناً أصفرًا يمتص بشكلٍ أعظمي عند طول الموجة (410nm). يزال تداخل الكلوريد بالترسيب. وتتدخل النترات إيجابياً عندما يكون تركيزها أعلى من (0.2ppm).

يمكن بهذه الطريقة كشف (μg) من نيتروجين النترات، ويمثل ذلك (0.01ppm) لـ (100ml) من العينة.

2. الكواشف والحاليل المطلوبة:

- كافش حمض فينول ثائي السلفون: يُحضر بحل (25gr) من الفينول في (150ml) من حمض الكبريت المركز، ثم يُضاف (75ml) من حمض الكبريت المدخن. يُحرك جيداً، ويسخن مدة ساعتين على حمام مائي حار.
- محلول كبريتات الفضة: يُحل (4.4gr) من كبريتات الفضة، الخالية من النترات، في لتر من الماء المقطر.

- محلول EDTA: يُحضر معجون من (50gr) من $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في (20ml) من الماء، ويُضاف (50ml) من ماءات الأمونيوم المركزة، ويُحرك جيداً لإذابة المعجون.
- محلول (1M) من ماءات الصوديوم.
- محلول ماءات الأمونيوم: يُمدد (100ml) من ماءات الأمونيوم المركزة إلى (250ml) بالماء المقطر.
- محلول نترات عياري (1000mg N/L): تُحل الكمية المحسوبة من الملح في (100ml) من الماء المقطر.

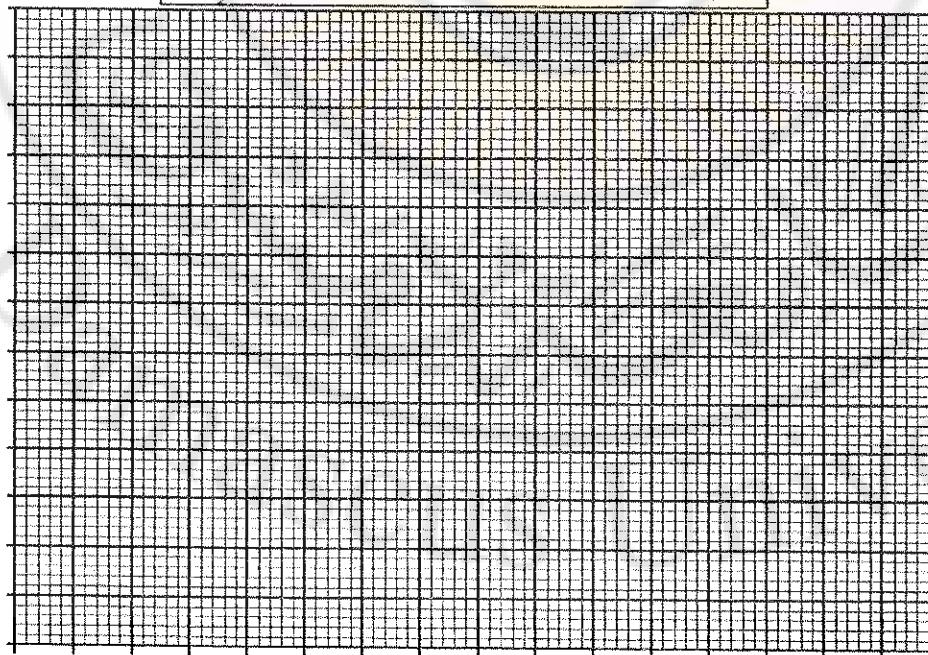
3.4. خطوات العمل:

- تحضير مستخلص التربة:
يُحضر بعملية خض (3gr) من التربة المحففة بالهواء في (30ml) من محلول (0.01M) كبريتات الكالسيوم لمدة (5min)، ثم يرشح.
- إزالة تداخل الكلوريد:
يعين تركيز شوارد الكلوريد في العينة. يُعالج (100ml) من العينة مع المقدار المكافئ من محلول كبريتات الفضة، ثم يُزال راسب الكلوريد الفضة المتشكل بالترشيح.
- تعين نترات عينة مجهرولة:
تُعدل العينة الخالية من الكلوريد إلى نحو (pH=7) باستخدام ماءات الصوديوم المددة. يُنقل محلول إلى جفنة تبخير ويُخَرِّج المحلول حتى الجفاف.
يُمزج الراسب المتشكل مع (2ml) من كاشف حمض فينول ثانائي السلفون باستعمال قضيب زجاجي للمساعدة على احتلال المادة الصلبة (يسخن على حمامٍ مائي إذا لزم الأمر).
يُمدد بإضافة (15ml) من الماء المقطر، ثم يُضاف تدريجياً حجم من ماءات الأمونيوم إلى أن يتظور اللون ويصل إلى أقصى شدته. إذا تشكلت عوالق من الهيدروكسيد أدبياً بإضافة (5ml) من محلول EDTA مع التحريك (كبديل يمكن ترشيح العينة).
- يُنقل محلول الرائق إلى دورق معايرة (50ml) ويُمدد ل تمام الحجم بالماء المقطر. يُقرأ الامتصاص عند (410nm).
- تجهيز السلسلة العيارية:
يُبَخَّر (25ml) من محلول النترات العياري وتُتبع نفس خطوات الطريقة المذكورة أعلاه باستخدام نفس الكمييات من الكواشف ومجذف خطوة ترسيب الكلوريد. ثم تُمدد محلول إلى (50ml) بالماء المقطر.
تُجهز السلسلة العيارية بأخذ عدة حجوم من محلول السابق وتمديدها إلى (25ml) بالماء المقطر.

دراسة كيمياء التربة

التاريخ:	أسماء المخللين:		
تاريخ الاعتيان:	مكان الاعتيان:		
الامتصاصية	تركيز ($N-NO_3$)	السلسلة العيارية	
		1	
		2	
		3	
مواصفة التربة	المعيار	pH	1
		Organic Matter	2
		Humic acid	3
		$N-NO_3$	4

تثليل علاقة امتصاص محاليل السلسلة العيارية بدلالة تركيز كل منها



ملحق 1

جدولٌ تبيّن أهم العناصر المدروسة في التربة وتصنيفها

النيتروجين المتبقّي في التربة على شكل نترات لتقدير إدارة النيتروجين

تركيز $\text{NO}_3^- \text{-N}$ في التربة السطحية (ppm)

أقل من 10	منخفض
10 – 20	متوسط
20 – 30	مرتفع
أكبر من 30	مفرط

المدول 1-9

اليوناسيوم القابل للاستخلاص

تركيز K (ppm)

أقل من 150	منخفض
150 – 250	متوسط
250 – 800	مرتفع
أكبر من 800	مفرط

المدول 2-9

الكالسيوم القابل للاستخلاص

تركيز Ca (ppm)

أقل من 1000	منخفض
1000 – 2000	متوسط
أكبر من 2000	مرتفع

المدول 3-9

الكريبت على شكل كريبات

تركيز $\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$ (ppm)

أقل من 2	منخفض
2 – 10	متوسط
أكبر من 10	كافٍ

المدول 4-9

المغزبوم القابل للاستخلاص

تركيز Mg (ppm)

أقل من 60	منخفض
60 – 180	متوسط
أكبر من 180	مرتفع

الجدول 5-9

البور حسب طريقة الاستخلاص بالماء الساخن

تركيز B (ppm)

أقل من 0.5	منخفض
0.5 – 2	متوسط
أكبر من 2	مرتفع

الجدول 6-9

الأملاح المحللة

الأملاح (ppm)	الناقلية (mmohs/cm)	
أقل من 640	أقل من 1	منخفض
640 – 1280	1 – 2	متوسط
أكبر من 1280	أكبر من 2	مرتفع

الجدول 7-9

pH التربة

أقل من 5.1	شديد الحموضة
5.2 – 6	متوسط الحموضة
6.1 – 6.5	قليل الحموضة
6.6 – 7.3	معتدل
7.4 – 8.4	متوسط القلوية
أعلى من 8.4	شديد القلوية

الجدول 8-9

المراجع

(n.d.). Retrieved from The United State Environmental Protection Agency:
www.epa.gov

CLESKERI, 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 مجىي القدس. (1996). الكيمياء التحليلية. دمشق: المركز العربي للطبع والترجمة والتأليف.

عصام محمد عبد الماجد أحمد. (2002). التلوث: المخاطر والحلول. تونس: المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم.

اللجنة العلمية :

أ.د. محمد علي المنجد

أ.د. محمد شهر

المدقق اللغوي :

د. سكينة موعد

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية