

## محطات معالجة مياه الشرب

### ٣.٥ الأوزنة Ozonization

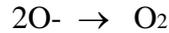
استعمل الأوزون لتطهير المياه منذ فترة طويلة في أوروبا، والآن هناك ميل متزايد في العديد من دول العالم لاستعماله بسبب تطور طرق إنتاجه ولقدرته القوية على إبادة الفيروسات ولغياب بقايا معالجة غير مرغوبة بعكس عملية الكلورة.

#### ٣.٥.١. طبيعة وخواص الأوزون

يحتوي الأوزون  $O_3$  على ثلاث ذرات أكسجين، في الظروف الطبيعية عند التركيز العالي الأوزون لونه أزرق، والأوزون أثقل من الهواء.

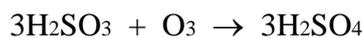
#### ٣.٥.١.١. الخواص الكيميائية للأوزون

يتفكك الأوزون تلقائياً ليشكل الأكسجين:



في الماء النقي عمر النصف للأوزون حوالي ٣٠ دقيقة. لكن معدل التفكك يزداد مع الـ PH فإذا كان الـ PH يساوي ٩ فنصف العمر لا يزيد على عدة دقائق. بما أنه يتشكل مؤقتاً أكسجين وليد O أثناء تفكك الأوزون، فالأوزون مؤكسد قوي جداً، يتفاعل بسرعة مع المرجعات المعدنية المشتركة وبسرعة كبيرة أو صغيرة مع أغلب العناصر العضوية عند تفاعل الأوزون مع المرجعات القادرة على التفاعل بوجود أكسجين عادي، تساهم ثلاثة ذرات الأكسجين في الأكسدة.

مثل أكسدة حمض الكبريتي:

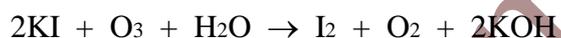


$$3 \times 16$$

فحسب هذا التفاعل، المكافئ الغرامي للأوزون = 8 =

$$6$$

أما مع مرجعات أخرى فإحدى ذرات جزئية الأوزون تقوم بالأكسدة .



$$3 \times 16$$

في هذه الحالة المكافئ الغرامي للأوزون = 24 =

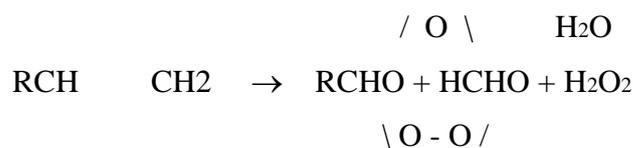
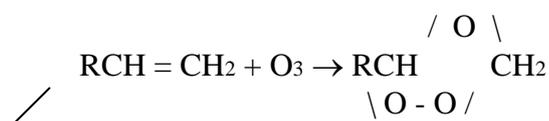
$$2$$

يفيد هذا التفاعل الأخير في معايرة الأوزون .

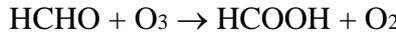
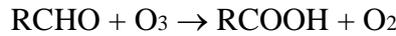
تؤكسد المركبات العضوية بالأوزون بعدة طرائق.

مثلاً ، تؤكسد الكحولات بسرعة كبيرة أو ضعيفة لتشكيل الدهيدات أو سيتونات تنتج بعد ذلك حموضاً إذا كان تركيز الأوزون كافي ، تؤكسد بعض الحموض إلى  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  .

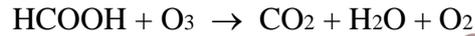
تشكل الجزئيات ذوات الرابطة المضاعفة في بداية تفاعلها مع الأوزون مركبات أوزونيدات **Ozonides** . وفي وقت تالي تنقسم المركبات الأخيرة لتشكيل جزئيات أبسط :



وإذا كان تركيز الأوزون كافي تستمر الأكسدة كما يلي:



وأخيراً يمكن أكسدة حمض HCOOH لينتج CO<sub>2</sub> :



تُكسر الحلقة البنزينية للفينولات بتفاعلات مشابهة لتشكيل حمض غليكول وحمض الغليوكسيليك، يمكن أن تحصل أكسدة نهائية تنتج CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O .

### ٣.٥.١.٢ . انحلالية الأوزون في الماء

إن انحلال الأوزون في الماء شرط أساسي لعملية التطهير، ولكي نعطي طابع خاص لانحلال الأوزون في الماء فمن المهم أن نأخذ بعين الاعتبار المعادلة التوازنية بين الأوزون في الماء والهواء وذلك حسب الضغط ودرجة الحرارة:

$$R(t,p) = (\text{Concentration O}_3 \text{ in Water}) / (\text{Concentration O}_3 \text{ in Air})$$

كلما كانت نسبة R أكبر كلما كان التطهير أفضل وذلك لأن نسبة الأوزون المحلولة في الماء سوف تكون أكبر .

يبين الجدول ... إنحلالية الأوزون في الماء تبعاً لدرجة الحرارة وفي ضغط ثابت قيمته ٧٢٠ ملم زئبق.

الجدول ٥.٥ . إنحلالية الأوزون في الماء تبعاً لدرجة الحرارة.

درجة الحرارة	٠	١٠	٢٠	٣٠
انحلالية الأوزون gr/m <sup>3</sup> Kpa	١٣.٧	١٠.٨	٧.١	٤.٤
نسبة الانحلالية في الماء إلى الانحلالية في الهواء R	٠.٧٤	٠.٦١	٠.٤٧	٠.٣٤

نلاحظ أنه مع ارتفاع درجة الحرارة تنخفض النسبة  $R$  وهذا يدل على انخفاض كمية الأوزون المحلولة في الماء. وإن أعلى قيمة للنسبة  $R$  نجدها عند درجة حرارة صفر مئوية وتساوي  $0.74$ . وانحلالية الأوزون في الهواء تتناقص مع زيادة درجة حرارة الهواء لذلك تتم عملية تبريد للهواء بالماء حتى يرفع تركيز الأوزون في الهواء. ودرجة حرارة ماء التبريد يفضل أن لا تزيد على  $15$  مئوية.

### مثال تطبيقي

إذا أردنا حل الأوزون في الماء وذلك بواسطة هواء مشبع بالأوزون بتركيز  $10$  ملغ/لتر وذلك في ضغط ثابت مقداره  $720$  ملم زئبق وفي درجة حرارة قيمتها  $20$  مئوية. نجد من الجدول أنه عند درجة حرارة  $20$  مئوية تكون قيمة  $R(t,p)$  مساوية  $0.47$

$$0.47 = (X \text{ Concentration O}_3 \text{ in Water}) / (10 \text{ mg/l})$$

$$X = 10 \cdot 0.47 = 4.7 \text{ mg/l}$$

أي الكمية العظمى للأوزون المنحل بالماء في هذه الظروف هي  $4.7 \text{ mg/l}$ .

ويبين الشكل ... انحلالية الأوزون في الماء في درجة حرارة ثابتة مقدارها  $10$  مئوية. ونستطيع من هذا الشكل الحصول على الكمية العظمى للأوزون المنحل في الماء وذلك تبعاً لتركيزات مختلفة من الأوزون في الهواء زني ضغوط مختلفة.

الشكل : انحلالية الأوزون في الماء تبعاً للضغط وفي درجة حرارة  $10$  مئوية.

## مثال تطبيقي

إذا أردنا حل الأوزون في الماء وذلك بواسطة هواء مشبع بالأوزون بتركيز ٥ ملغ/لتر وذلك في درجة حرارة ثابتة قدرها ١٠ مئوية وفي ضغط مقداره ٣٦٠ ملم زئبق. حدد التركيز الأعظمي للأوزون في الماء وما

هي قيمة النسبة  $R(t,p)$ .

نجد من الشكل ... أن التركيز الأعظمي للأوزون في الماء هو 3.7 غرام/ متر مكعب ، وبالتالي نحسب قيمة  $R(t,p)$ .

$$R(t,p) = \frac{\text{(Concentration O3 in Water)}}{\text{(Concentration O3 in Air)}}$$
$$R(t,p) = \frac{(3.7)}{(5)} = 0.7$$

## ٣.٥ . ٣.١ . سُمية الأوزون

تتبع حدود الإحساس برائحة الأوزون للشخص ولكنها تقع بين ٠.٢٠ و ٠.٥٠ مل/م<sup>٣</sup>. أما بخصوص تأثيراته الفيزيولوجية، الأوزون سام عند تركيزات ضعيفة. إن التعرض لتركيز في الهواء بحدود ١ مل/م<sup>٣</sup> يسبب أوجاع الرأس بعد ٣٠ دقيقة. أما تركيز ١٠ مل/م<sup>٣</sup> فهو سام جداً خلال ساعتي تعرض.

حدد الباحثون قيمة ٠.١ مل/م<sup>٣</sup> كتركيز مقبول للأوزون في الهواء من أجل فترة تعرض ٨ ساعات في بيئة العمل.

## ٣.٥ . ٤.١ . فعل الأوزون المبيد للجراثيم

إن الأوزون يزيل بكتريا الكوليفورم بسرعة أكبر من إزالة الكلور الحر لها. كما أن الأوزون مبيد قوي للفيروسات. ويقضي الأوزون على أنواع بكتيرية وأحياء دقيقة أخرى بفعالية أكبر من الكلور.

نقبل بشكل عام أن تركيز ٠.٤ ملغ أوزون/لتر من الماء يُطهره. بعد فترة تماس ٤ دقائق من أجل الأمان نطلب مدة تماس ٨ دقائق.

بما أن تفكك الأوزون تلقائي واستهلاك الأوزون المطبق من مختلف الملوثات الدقيقة **Micro Pollution** الموجودة في الماء، يلزم تركيزات أعلى من التركيزات المذكورة سابقاً أي يلزم حوالي ١ ملغ/ل، والأوزون المتبقي في الماء يجب أن يكون حوالي ٠.٢ إلى ٠.٤ ملغ أوزون/لتر ماء.

إن التفكك السريع للأوزون في الماء يعد عقبة تتمثل في عدم ترك ضمن شبكة الامداد بالماء أية حماية من تكاثر أحياء ضارة، مثل بكتريا الحديد، ولا ضد تلوث لاحق للماء في الشبكة. لحذف هذه الثغرة ينبغي تطبيق كلورة نهائية قبل ضخ الماء في شبكة الامداد.

### ٥-٣-٢- تصنيع الأوزن بالتفريغ الكهربائي الصامت ( مشروع تخرج )

يستخدم في صناعة الوزون أجهزة تتكون من حيث المبدأ من الكترودين متقابلين يفصل بينهما وسط غازي وعازل سيراميكي حيث يمنع هذا العزل السيراميكي تحول التفريغ الصامت إلى تفريغ شراري ويتكون جزء ضئيل من الأوزون.

يتدفق في الوسط بين الالكترودين غاز غني بالأكسجين (هواء، وهواء محمل بالمزيد من الأكسجين، أكسجين نقي)، كما يظهر في الشكل ...

الشكل : المخطط العام لتصنيع الأوزون بالتفريغ الكهربائي الصامت.

تبلغ الطاقة اللازمة لانتاج الأوزون من الأكسجين  $0.82 \text{ Kwh/KgO}_2$  ، ولكن عملياً يبلغ المردود الطاقوي فقط %١٢-١٠ وتبعاً لذلك نحتاج إلى  $0.3-1.7 \text{ Kwh/KgO}_2$  حيث أن الجزء الكبير من الطاقة يفقد كطاقة حرارية.

يتعلق المردود الطاقوي وكمية الأوزون لكل منشأة بالعوامل التالية:

- كمية  $O_2$  ودرجة حرارة وضغط الغاز الداخل.
- كمية الأوزون في الغاز الناتج.
- سرعة تدفق الغاز.

- سطح الالكترود والبعد بين الالكترودين.

- تردد التفريغ والتواتر.

- ثابت عازلية المادة العازلة.

يبين الشكل تأثير تركيز الأوزون في الغاز الخارج على المردود الطاقى لجهاز تصنيع الأوزون (Ozonizer).

الشكل: المردود الطاقى لتصنيع الأوزون من الهواء والأكسجين النقي تبعاً لتركيز الأوزون في الغاز الخارج.

إن استخدام الأكسجين أفضل من الهواء ولكن تحضير الأكسجين يتطلب جهداً إضافياً. إن قيمة المردود الطاقى الضئيلة عند استخدام الهواء تعود إلى صفات آزوت الهواء لا إلى الضغط الجزئى للأكسجين.

ومع زيادة نسبة الماء في الغاز الداخلى يهبط مردود الأوزون، وعند استخدام الهواء تتكون أكاسيد الأزوت كنواتج ثانوية وهي التي تفكك الأوزون وسيطياً ، ويضاف إلى ذلك أن هذه الأكاسيد ذات تأثير تاكلى.

## تحضير الأوزون باستخدام الهواء الجوي

إن اللجوء إلى الهواء الجوي لتصنيع الأوزون هو الأسلوب الأكثر شيوعاً لأنه أكثر اقتصادية من استخدام الأكسجين النقي.

وتتم هذه العملية بأخذ الهواء الجوي مباشرة بوساطة ضواغط ومن ثم تبريده وتجهيفه بهدف التخلص من أي رطوبة ممكنة في الهواء، ومن ثم أخذ الهواء الجفف والمبرد إلى مولدات الأوزون المبردة بواحدات تبريد مائية لاتمام مرحلة الحصول على الأوزون.

### مولدات الأوزون المبردة بالماء

إن مولدات الأوزون المبردة بالماء هي أكثر استخداماً من المولدات المبردة بالهواء وذلك للمقدرة الجيدة للماء على التبريد، وعادة تكون هذه المولدات ذات طاقة انتاجية عالية.

وتنقسم مولدات الأوزون المبردة بالماء إلى فئتين رئيسيتين

- مولدات الأوزون الصفحية
- مولدات الأوزون الانبوية

مولدات الأوزون الصفحية: تتألف من عوازل مسطحة والكترودات معدنية موضوعة في حجرة محمية الغلق وتضم نظام تبريد مائي.

مولدات الأوزون الأنبوية: تحتوي على الكترودين وعلى أنبوب عازل، وتختلف نماذج هذه المولدات فيما بينها في وضعية الالكتروودات(عمودية أو أفقية) وكذلك في وضعية الارتباط بين العازل وماء التبريد.

ومن الأنواع من هذه المولدات:

### مولد الأوزون فان ديرمد Vander Made

في هذا النموذج من مولدات الأوزون يتألف كل عنصر توليد من أنبوية زجاجية أفقية مغمورة بماء التبريد وموصولة بالأرض مكونة أحد الالكتروودات والالكتروود الآخر يكون على شكل اسطوانة معدنية داخل الأنبوب الزجاجي، التفريغ الكهربائي يحدث في الفراغ بين الالكتروودين.

### مولد الأوزون ديغرمونت Degrement

في هذا النموذج من مولدات الأوزون يتألف كل عنصر توليد من أنبوب من الفولاذ غير القابل للصدأ مغمور بماء التبريد وموصول إلى الأرض مكوناً أحد الالكترودات والالكترود الآخر يتألف من غطاء معدني يغلف السطح الداخلي لأنبوب زجاجي، ويتصل هذا الالكترود بمولد فولتاج عالي مأخوذ من المحول الكهربائي.

هذه المولدات ذات أهمية خاصة بسبب نوعية العازل المستخدم فيها حيث يتصف بثابت عزل عالي وصلابة عالية وضيعات منخفضة.

### طريقة عمل مولدات الأوزون الأنبوية مشروع تخرج

تعمل مولدات الأوزون على تأمين تفريغ شحنة كهربائية صامتة بين الكترودين: الأول ذو فولتاج منخفض والثاني ذو فولتاج عالي وذلك في وسط من هواء جاف ونظيف لتحويله إلى الأوزون والذي يشاهد في المولد بلون بنفسجي فاتح.

يبين الشكل ... رسم توضيحي لمولدات الأوزون الأنبوية. تؤمن شمعة الفولتاج العالي توزيع الفولتاج العالي على القلوب المعدنية للأنابيب الزجاجية العازلة المغلقة من الداخل (١) بواسطة الواصل الكهربائي (٢) الذي يخرج من كل عنصر منفرد ليتصل بباقي العناصر والتي تأخذ قدرتها من شمعة الفولتاج العالي، ويحيط بالأنابيب العازلة أنابيب من الفولاذ غير القابل للصدأ مغمورة بمياه التبريد مشكلة الالكترود الثاني.

الشكل : رسم توضيحي لمولدات الأوزون الأنبوية.

ويتم التفريغ الكهربائي في الفراغ الحلقي بين أنابيب العزل والفولاذ غير القابل للصدأ (فضاء التفريغ الصامت) حيث يتم هناك تحويل بعض من جزيئات الأكسجين الموجودة في الهواء إلى ذرات أكسجين وبتحادها مع جزيئات أكسجين أخرى يتم توليد الأوزون.

ويبين الشكل مقطع طولي لمولد الأوزون وعنصر التوليد وطريقة توزيع الفولتاج العالي على هذه العناصر.

الشكل : مقطع طولي لمولد الأوزون، وعنصر التوليد.

وأجهزة توليد الأوزون قد تحتوي على مجموعة من الأنابيب الزجاجية المطلية بطبقة من الألمنيوم، وظهرت حالياً أجهزة توليد أوزن تحتوي على مجموعة من أنابيب السيراميك التي تكون بأقطار أقل وذات إنتاجية أعلى. ويمكن تعبير زيادة كفاءة إنتاج أجهزة توليد الأوزون من ١٠% وحتى ١٠٠% تبعاً لكمية الأوزون المطلوب إنتاجها في الساعة. كل جهاز توليد أوزون قد تكون إنتاجيته العظمى ١٠ كيلو غرام أوزون في الساعة. ويوجد أجهزة توليد باستطاعات أقل أو أكثر.

توترات التصعيد الكهربائي اللازمة لأوزنة الهواء تنحدّ بظهور قوس ذي ٢٠ كيلوفولت ضمن أجهزة الأوزنة الصناعية. تغذى بشكل عام الوحدات الكبيرة مباشرة بتيار صناعي ذي ٥٠ هرتز، بوساطة محول رافع حيث يمكن ضبط التوتر البدائي. على الرغم من أن مردود أوزنة الهواء يزداد مع تردد التيار ومن أجل قيمة قصوى للتردد ٥٠٠ هرتز، لكن كلفة المنشأة وصيانة تجهيز محول التردد (ستاتيكي أو ديناميكي) تجعل استخدام الترددات الأكبر من ٥٠ هرتز محصورة للمنشآت الكبيرة جداً.

### العازل بين الالكترودين في مولدات الأوزون

إن وجود فاصل رقيق (الانبوبة الزجاجية العازلة) بين الالكترودين مفيد. إذا لم يفصل بين الالكترودات سوى الهواء عندها تصل الساحة الكهربائية على القيمة المقابلة للحساسية الكهربائية للهواء في ظروف خاصة من الضغط ودرجة الحرارة وبالتالي سوف يحصل تفريغ تمزيقي على شكل قوس منفجر مما يسبب التلف السريع للالكترودات، ووجود العازل الكهربائي مغطياً أحد الالكترودات يلعب دور موزع الشحنة على جميع سطوح الالكترودات متفادياً تشكل القوس المنفجر بين الالكترودات، إضافة إلى أنه يزيد من مردود العملية.

### ٥-٣-٣- مردود إنتاج الأوزون

يمكن زيادة مردود إنتاج الأوزون عن طريق التحكم بمواصفات مولد الأوزون عن طريق التحكم ب:

- نوعية العازل وطريقة العزل.
- التوتر المطبق والفولتاج المعطى، بازيادها لحدود معينة يزداد المردود.
- عدد الأنابيب العازلة. كلما ازداد عددها كلما ازداد المردود.
- درجة الحرارة على المولد يجب أن تكون منخفضة ولا تتجاوز ٢٥ مئوية، والضغط المطبق على المولد يجب أن لا يتجاوز 0.8 بار .

### ٥-٣-٤- تحضير الهواء المثالي لمولد الأوزون

لنجاح عملية إنتاج الأوزون يجب أن يتمتع الهواء الذي يتم ادخاله إلى مولدات الأوزون بمواصفات عديدة كالنقاوة والجفاف ودرجة الحرارة المنخفضة. وللحصول على هذه المواصفات بشكل جيد يتم تتبع الخطوات التالية:

يؤخذ الهواء من حجرة مغلقة لا تكون باتجاه الريح مباشرة تجنباً للغبار والدقائق المعلقة التي تحملها الريح، وإذا لم يؤخذ الهواء من داخل الحجرة فيجب أخذه على الأقل من منطقة محمية من الامطار والضباب. وخلال سحب الهواء بوساطة ضاغطات يمرر من خلال مرشحات لفصل الغبار والدقائق المعلقة في الهواء، ومن ثم يؤخذ الهواء إلى مرحلة التبريد لتكثيف الرطوبة المحمولة فيه ، ومن ثم يؤخذ إلى مجففات لامتصاص الرطوبة المتكاثفة، وقد تتكرر عملية التبريد والتجفيف بهدف الحصول على هواء جاف جداً وذلك لأن وجود بخار الماء في الهواء يسبب تشكل قوس انفجاري يسبب الاتلاف السريع للالكترودات. ومن جهة أخرى فإن الرطوبة الموجودة في الهواء تساعد في تشكل أكاسيد الأوزون وحمض الأوزون، الذان وجودهما غير مرغوب في مياه الشرب.

وقد تشمل المعالجة المسبقة للهواء تعريض الهواء إلى ضغط مرتفع قد يصل إلى ٨ بار، بعد ذلك يدخل الهواء من الأسفل إلى وعاء مستقبل الهواء ويخرج من الأعلى وبالتالي يجمع رذاذ الماء الموجود في الهواء في قعر الوعاء ويتم تصريفه عن طريق صمام. بعد ذلك يمر الهواء الخارج من وعاء مستقبل الهواء إلى فلتر إزالة الزيت من الهواء، لأنه تتم عملية تزييت للضاغط اللولبي عن طريق الهواء المضغوط (أي يكون الهواء محملاً بالزيت)، تتم عملية إزالة الزيت بوساطة مرشحات خرطوشية تحتوي في قعرها على صمام لتصريف الزيت المتجمع.

إن تجفيف الهواء يقسم إلى مرحلتين:

- تبريد (تكثيف الرطوبة).

- امتصاص الرطوبة المتكثفة المتبقية في الهواء.

يتم التبريد عادة بالماء ولكن في حال كون الهواء قد تم سحبه بضواغط فإن درجة حرارة الهواء سوف ترتفع إلى حوالي ١٠٠ مئوية مما يتطلب تبريد مضاعف ، أي تبريد أولي بوساطة الماء يخفض درجة حرارة الهواء إلى حوالي ٣٥ مئوية وتبريد ثانوي بالفيونات يخفض درجة الحرارة إلى ٠ مئوية.

ويتم التبريد الأولي والثانوي في مبادلات حرارية أسطوانية أنابيبها الداخلية مصنوعة من النحاس ، ومن ثم يؤخذ الهواء إلى وحدة التجفيف المقسومة إلى عمودي امتصاص متشابهين تماماً كل عمود مملوء بحبيبات من أكسيد الألمنيوم المنشط أو هلام السيليس (السيليكا جيل) الذي يعمل كمادة ماصة للماء، ويعمل هذان العمودان بالتناوب. ويتم كسح الرطوبة من العمود المشبع بها بوساطة بخار الماء الساخن، ومن ثم تمرير هواء بارد لاعادة درجة حرارة الحبيبات إلى الدرجة العادية.

إن وجود عمودي امتصاص للرطوبة موصولين على التوازي، يسمح بإعادة فعالية المجففة دون قطع عملية الأوزنة. ينبغي أن لا يحتوي الهواء المجفف على أكثر من ٠.٣٠ غ من بخار الماء في الم ٣ (رطوبة نسبية أقل من ٠.٥ %) ، وإلا فيحصل هبوط في مردود جهاز توليد الأوزون في الهواء وتشكل أكاسيد الأوزون.

وكلما كانت أجهزة التجفيف أكثر كلما كانت جودة الهواء من حيث درجة الجفاف أفضل. وتميز بين تجفيف بمرحلة واحدة وتجفيف بمرحلتين.

### التطهير بالأوزون ذو مرحلة تجفيف هواء واحدة (العملية تحت الضغط)

يبين الشكل .. المخطط التكنولوجي للعملية حيث يتم في البداية سحب الهواء من الجو بوساطة ضاغط (١) إلى خزان الهواء (٢) ومنه إلى المبرد الأولي (٨) حيث يتم التبريد الأولي للهواء ومن ثم يؤخذ إلى المجفف (٩) والمكون من عمودي امتصاص زمن المجفف يؤخذ الهواء إلى مرحلة التبريد الثانية في المبادل الحراري المبرد (٨) ، ومن هناك إلى مولد الأوزون (١٥) والمتصل بالمحول الكهربائي (٢١). في النهاية يؤخذ الهواء الغني بالأوزون إلى حوض التماس مع الماء حيث تتم عملية تطهير الماء.

ويلاحظ أيضاً وجود لوحة تحكم كهربائية (١٧) ومقاييس وصمامات تحكم لكل من الضغط ودرجات الحرارة وتدفق الهواء وماء التبريد.

الشكل: المخطط التكنولوجي للتطهير بالأوزون ذي مرحلة واحدة لتجفيف الهواء.

### التطهير بالأوزون ذو مرحلتين تجفيف هواء (العملية تحت الضغط)

يبين الشكل . المخطط التكنولوجي للعملية حيث يتم في البداية سحب الهواء من الجو وعبر المرشح (١) بوساطة نافخ (٣) ماراً بخافض الصوت (٢) ومن ثم يؤخذ الهواء إلى المبرد الأولي (٧) ومن ثم إلى مجموعة تجفيف أولي بوساطة التبريد (٩) ومن ثم يؤخذ الهواء المحفف إلى مرحلة التجفيف الثانية التي تتكون من وحدتي تجفيف (١٠) وبعدها يؤخذ الهواء إلى مولد الأوزون (١٤) والمتصل بالحول الكهربائي (٢٠). في النهاية يؤخذ الهواء الغني بالأوزون إلى حوض التماس مع الماء حيث تتم عملية تطهير الماء. ويلاحظ أيضاً وجود لوحة تحكم كهربائية (١٨) ومقاييس وصمامات تحكم لكل من الضغط ودرجات الحرارة وتدفع الهواء وماء التبريد.

الشكل: المخطط التكنولوجي للتطهير بالأوزون ذي مرحلة واحدة لتجفيف الهواء.

إن اختيار التطهير بالأوزون بمرحلة وحدة لتجفيف الهواء أو بمرحلتين تجفيف يتم بعد إنجاز مناقشة اقتصادية للحالتين.

الشكل: المخطط التكنولوجي للتطهير بالأوزون ذي مرحلة واحدة لتجفيف الهواء.

### ٥-٣-٥- أبراج تماس الهواء المؤزن (الغني بالأوزون) مع المياه المعدة للتطهير مشروع تخرج

بما أن انحلالية الأوزون بالماء ضعيفة لذلك يجب اختيار أجهزة تماس جيدة للأوزون مع الماء، عادة كمية الأوزون المحقونة تتراوح بين 0.5 و ٢ ملغ/لتر للماء المرشح مسبقاً أو قليل التلوث، وبعد زمن التماس قدره ٨ دقائق وأكسدة بعض المواد الموجودة في الماء يفضل أن يكون تركيز الأوزون المتبقي في الماء حوالي 0.3 - 0.4 ملغ/لتر. إن فاعلية عملية انحلال الوزن في الماء تحدد بوساطة سطح التماس بين الماء والهواء المؤزن، وتركيز الأوزون في هذا الهواء، ومن المفيد زيادة تركيز الأوزون في الهواء المؤزن المحقون في الماء إلى الحد الأعلى، ولكن مع معالجة مستمرة فإن هذه الزيادة في التركيز سوف تحتاج إلى عمل مستمر لمولد الأوزون مما يعرض العازل في مولد الأوزون لحرارة زائدة، كما أنه يحتاج باستمرار لعملية تنظيف متكررة، ومن جهة أخرى فإن مردود التطهير ينخفض عندما ترتفع درجة حرارة الماء وتهدب قيمة ضغط الحقن.

لذلك فإن الطريقة المثلى لتطهير الماء هي حقن الهواء المؤزن في مرحلة واحدة أو عدة مراحل.

### تماس الهواء المؤزن مع المياه المعدة للتطهير بوساطة الحواقي

أ- عندما يكون الارتفاع المتاح للماء يساوي مترين على الأقل فإن الضغط لعمود الماء يمكن أن يستخدم لتشغيل الحاقن من خلال تمرير كافة تدفق الماء المعد للتطهير والذي يسحب معه طبقة الهواء المؤزن ويزودها إلى برج التماس من الأسفل، كما في الشكل ...

الشكل: برج تماس الهواء المؤزن مع الماء في حالة كون ارتفاع الماء أكبر من ٢ متر.

يدخل الماء المعد للتطهير من أعلى برج التماس حيث يتم تلامسه مع الهواء المؤزن في وحدة الحقن (B) والتي تساعد على حقن الهواء المؤزن بوساطة ضغط الماء المتدفق والذي يتدفق إلى الأسفل من أنبوبة الحقن بفعل الجاذبية متحرراً في أسفل برج التماس (C) ويتم اخذ الماء المطهر من الفتحة الموجودة في أعلى البرج إلى شبكات التوزيع عند (D).

ب- عندما يكون الارتفاع المتاح للماء أقل من مترين فإن الماء المتدفق للتطهير يقسم إلى قسمين غير متساويين، القسم الأصغر يتم ضغطه لزيادة ضغطه بهدف تشغيل حاقن الهواء المؤزن، والقسم الأكبر

من الماء يدخل إلى برج التماس من الأسفل. هذه الطريقة غير فعالة ولا ينصح بها لأن الخلط الضعيف للأوزون مع الماء يؤدي إلى نتائج غير مرضية.

ج- التلامس بوساطة نواشر للهواء المؤزن: توضع نواشر الهواء المؤزن في أسفل برج التماس وتضمن توزيع الهواء المؤزن على شكل فقاعات صغيرة جداً، يدخل الماء المراد تطهيره من الأعلى بعكس جهة دخول الهواء المؤزن حيث أن التعاكس الاتجاه بين المائعين يضمن تماس جيد بينهما كما في الشكل ..

الشكل: تطهير الماء باستخدام نواشر الهواء المؤزن على مرحلة واحدة.

كما يمكن أن يقسم برج التماس إلى تقسيمات متعددة تزيد من درجة التطهير حيث يتم التطهير على مرحلتين كما في الشكل ..

الشكل: تطهير الماء باستخدام نواشر الهواء المؤزن على مرحلتين.

**تماس الهواء المؤزن مع المياه المعدة للتطهير بوساطة العنفة مشروع تخرج**

يدخل الماء المراد تطهيره إلى برج التماس بوساطة فتحة جانبية ويتم سحبه إلى الأسفل بوساطة عنفة مركزية ليقابل دفق الهواء المؤزن المحقون تحت العنفة.

التيار المتكون (أوزون-ماء) ينتشر إلى الأسفل وبعد عبوره الحواجز المثقبة على الأطراف يتم سحبه إلى الأعلى مرة أخرى بوساطة العنفة كما هو مبين في الشكل ...

وتتكرر هذه العملية عدة مرات وبهذه الطريقة فإن الهواء المؤزن يبقى في حالة تماس مع الماء لأكثر من ٣ دقائق، وهذا وقت اقتصادي ومثالي لشباع الماء بالهواء المؤزن، وتظهر أهمية هذه الطريقة في حال المقارنة مع برج التماس ذي نواشر الهواء المؤزن والذي تستغرق فيه الفقاعات عشرين ثانية لتصل إلى السطح، وبالتالي فإن استخدام هذه الطريقة يخفض من ضياعات الأوزون من خلال مخارج برج التماس إلى الحد الأدنى.

الشكل: تطهير الماء باستخدام عنفة.

وبشكل كلي فإن زمن التماس الفعال للماء مع الأوزون هو ٦ - ١٠ دقائق ويجب أن يكون الحقن على عمق ٤ متر كحد أدنى لاعطاء تأثير مقبول وجيد، وبما أن مدة ثبات الأوزون المتبقي في الماء قصيرة فإن ذلك يستوجب إضافة كمية قليلة من الكلور قبل أو بعد أبراج التماس مع الأوزون وذلك لضمان متبقي مطهر (الكلور) في شبكة الامداد بالمياه.

ط) هبما أن انحلالية الأوزون بالماء ضعيفة لذلك يجب اختيار أجهزة تماس جيدة للأوزون مع الماء، عادة كمية الأوزون المحقونة تتراوح بين 0.5 و ٢ ملغ/لتر للماء المرشح مسبقاً أو قليل التلوث، وبعد ثل سائل وعملية التطه يبين الشكل .. المخطط التكنولوجي للعملية حيث يتم في البداية سحب الهواء من الجو وعبر المرشح.

يستخدم الأوزون على شكل هواء غني بالأوزون، يُحضر الأوزون باستخدام أجهزة الأوزنة التي تنتج من ١٠ الى ٣٠ غرام أوزون في المتر المكعب هواء.

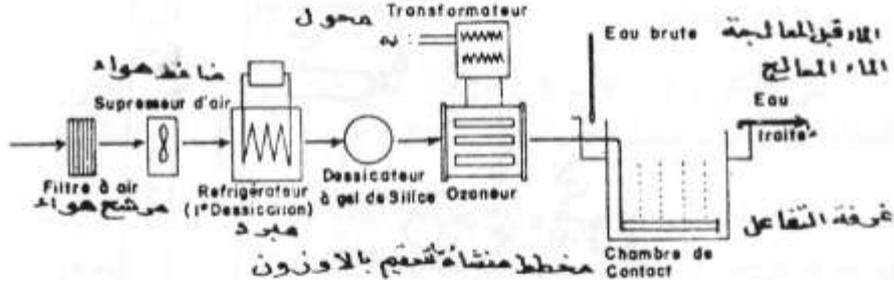
لنجاح عملية زيادة تركيز الأكسجين في الهواء يجب أن يعالج الهواء قبل دخوله إلى مولدات الأوزون ليصبح خالياً من الغبار والرطوبة وبارد نسبياً.

تشمل المعالجة المسبقة للهواء تعريض الهواء إلى ضغط مرتفع قد يصل إلى ٨ بار، بعد ذلك يدخل الهواء من الأسفل إلى وعاء مستقبل الهواء ويخرج من الأعلى وبالتالي يجمع رذاذ الماء الموجود في الهواء في قعر الوعاء ويتم تصريفه عن طريق صمام. بعد ذلك يمر الهواء الخارج من وعاء مستقبل الهواء إلى فلتر إزالة الزيت من الهواء، لأنه تتم عملية تزييت للضاغط اللولبي عن طريق الهواء المضغوط (أي يكون الهواء محملاً بالزيت)، تتم عملية إزالة الزيت بواسطة مرشحات خرطوشية تحتوي في قعرها على صمام لتصريف الزيت المتجمع.

ويجفف الهواء المخلص مسبقاً من الرذاذ على مرحلتين: في البداية تخفض نسبة الماء في الهواء بالتكثيف ضمن جهاز تبريد يعمل بغازات الفريون، في المرحلة الثانية يتم تحقيق تجفيف كامل بواسطة مادة مجففة كهلام السيليس أو أكسيد الألمنيوم المنشط (شكل ٥١.٥).

الشكل ٥١.٥ : ترسيمة مكونات منشأة أوزنة الماء.

بعد ذلك ينفث الهواء الغني بالأوزون ضمن الماء المعد للمعالجة بمساعدة ناشرات، يتم ذلك ضمن حجرة أو برج تماس يوفر للماء مدة مكوث قدرها ٨ دقائق. ناشرات الأوزون الحديثة مصنوعة من السيراميك وينفث الهواء الغني بالأوزون عن طريق مسامات ناشرت السيراميك كما في الشكل ( ).



الشكل ( ) : مخطط منشأة تعقيم بالأوزون تحتوي على ناشر من السيراميك.

ينبغي على الهواء الغني بالأوزون ضمان تركيز أوزون متبقي ٠.٤ غ/م<sup>٣</sup> من الماء عند مخرج حجرة أو برج التماس. تطبق الأوزنة على الماء الراشح عبر المرشحات المختلفة حتى يكون استهلاك الماء للأوزون أضعف ما يمكن.

قد تحوي المجففة ذات المادة المجففة عمودين موصولين على التوالي، يسمح هذا بإعادة فعالية المجففة (بواسطة هواء ساخن) دون قطع عملية الأوزنة. ينبغي أن لا يحتوي الهواء المجفف على أكثر من ٠.٣٠ غ من بخار الماء في الم<sup>٣</sup> (رطوبة نسبية أقل من ٠.٥%) ، وإلا فيحصل هبوط في مردود جهاز توليد الأوزون في الهواء وتشكل أكاسيد الآزوت.

أجهزة توليد الأوزون قد تحتوي على مجموعة من الأنابيب الزجاجية المطلية بطبقة من الألمنيوم، وظهرت حالياً أجهزة توليد أوزون تحتوي على مجموعة من أنابيب السيراميك التي تكون بأقطار أقل وذات إنتاجية أعلى. ويمكن تعيير زيادة كفاءة إنتاج أجهزة توليد الأوزون من ١٠% وحتى ١٠٠% تبعاً لكمية الأوزون المطلوب إنتاجها في الساعة. كل جهاز توليد أوزون قد تكون إنتاجيته العظمى ١٠ كيلو غرام أوزون في الساعة. ويوجد أجهزة توليد باستطاعات أقل أو أكثر.

توترات التصعيد الكهربائي اللازمة لأوزنة الهواء تتحدّ بظهور قوس ذي ٢٠ كيلوفولت ضمن أجهزة الأوزنة الصناعية. تغذى بشكل عام الوحدات الكبيرة مباشرة بتيار صناعي ذي ٥٠ هرتز ، بواسطة محول رافع حيث يمكن ضبط التوتر البدائي. على الرغم من أن مردود أوزنة الهواء يزداد مع تردد التيار

ومن أجل قيمة قصوى للتردد ٥٠٠ هرتز، لكن كلفة المنشأة وصيانة تجهيز محول التردد (ستاتيكي أو ديناميكي) تجعل استخدام الترددات الأكبر من ٥٠ هرتز محصورة للمنشآت الكبيرة جداً.

إن الهواء المستنفذ الخارج من فتحة تهوية حجرة أو برج التماس يحوي أيضاً من الأوزون. بمساعدة معطيات الجدول ٥.٥ السابق، يمكننا حساب ماذا سيكون تركيز الأوزون في أفضل ظروف انتشار للهواء الغني بالأوزون.

على سبيل المثال، إذا حوى الماء ٠.٤ غ/م<sup>٣</sup> من الأوزون تحت فتحة المنفس عند درجة حرارة ١٠ م فإن تركيز الأوزون في الهواء المستنفذ يستخرج من قيمة :

نسبة ( تركيز الأوزون في الهواء / تركيز الأوزون في الماء )

حيث قيمة هذه النسبة ٠.٥٣ ، فنجد تركيز الأوزون في الهواء المستنفذ = ٠.٧٥ غرام/م<sup>٣</sup>. عملياً تركيز الأوزون في الهواء المستنفذ أعلى من القيمة النظرية المذكورة ٠.٧٥ غ/م<sup>٣</sup> لأن التوازن لا يحقق تماماً. ينبغي تصريف الهواء المستنفذ الحاوي على الأوزون بطرائق تراعي قواعد الأمان ويمكن إدخاله إلى بداية سلسلة معالجة المياه لإنجاز أكسدة مسبقة. استهلاك الكهرباء بالواط الساعي من أجل إنتاج غرام أوزون يتبع لتركيز الأوزون المطلوب في الهواء ٢ (غ/م<sup>٣</sup>) حسب العلاقة:

$$W = \frac{C + 35}{3} + \frac{65}{C}$$

نجد أن التركيز الأمثل قريب من ١٤ غ/م<sup>٣</sup> (انظر الجدول ٦.٣).

الجدول ٦.٣ استهلاك الطاقة بالواط الساعي لإنتاج غرام واحد من الأوزون تبعاً لتركيز الأوزون في الهواء:

٣٠	٢٥	٢٠	١٥	١٠	٥	٢	١	تركيز O3 في الهواء ٣م/غ
٢٣. ٦	٢٢. ٦	٢١. ٩	٢٠. ٥	٢١	٢٦	٤٩	٧٧	استهلاك الطاقة (واط ساعي / غ)

نلاحظ أن تغير استهلاك الكهرباء ضعيف من أجل التركيزات الأكبر من ١٤ غ/م<sup>٣</sup> كما أن التركيزات العالية مفيدة في تفكيك مركبات الأوزونيد.

www.islamsc.com

الفصل السادس  
المعالجات الخاصة للمياه

٦-١ - إزالة الحديد والمنغنيز

www.islamsc.com

تتصف المياه الجوفية في الكثير من المناطق بزيادة تركيز الحديد فيها الذي يعطي للمياه لون الصدأ البني وطعماً معدنياً، كما يؤدي لحدوث ترسبات في شبكات الامداد العامة . كما أن زيادة تركيز الحديد في المياه المعدة للاستهلاك البشري قد تتداخل مع عمليات تحضير الطعام، كأن يصبح الشاي المحضر به أسود اللون، ويصبح لون الخضار المغلية به معتماً. كما أن وجود الحديد في الماء يحفز نمو العضويات الخيطية المعدنية وغيرها من الجراثيم التي تعطي طعماً ورائحة غير مقبولين للماء، ووجود تركيزات عالية للحديد في مياه الشرب يؤدي إلى حدوث الكثير من الآثار الضارة للإنسان لأن استمرارية قدوم الحديد إلى الخلايا يؤدي إلى تجمعها في الكبد بشكل غروي لأكسيد الحديد الذي يؤثر سلباً على خلايا الكبد مؤدياً إلى تخريره، لذلك لا بد من إزالة الحديد الزائد عن الحدود المسموح بها.

يمكن أن يوجد الحديد في المياه الجوفية على شكل بيكربونات الحديد الثنائي الذي يكون ثابتاً عند وجود كمية فائضة من حمض الكربون وبغياب الأكسجين المنحل كما يمكن أن يوجد على شكل كربونات وكبريتات وكبريتيد الحديد الثنائي.

ويصادف الحديد في المياه السطحية على شكل مركبات عضوية أو معدنية أو غروانية أو بشكل معلقات ضعيفة التشتت.

ومن الممكن وجود ماءات الحديد في المياه بشكل غروي ويعتبر أحد الأشكال الرئيسية لوجود الحديد في المياه السطحية، يتزايد ثبات غرويات الحديد بسبب التأثير المقاوم للعناصر الدبالية التي تمتاز على سطح الجزيئات الغروانية الأخرى (غرويات الحديد) وهذه تمتلك ارتباطاً قوياً مع جزيئات الماء. ويمكن أن يتحول الحديد من الشكل الغروي إلى راسب بطريقتين:

- طبيعية: بمشاركة البكتريا التي تعمل على تخریب المواد العضوية.

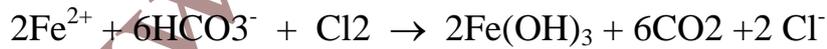
- اصطناعية: بمساعدة المؤكسدات القوية التي تعمل على تخریب الغروانيات المقاومة.

يبين الشكل ٦-١ منحنيات بوربي للحديد على محور الفواصل قيم الأس الهيدروجيني وعلى محور الترتيب قيم جهد الكسدة والأرجاع نلاحظ أنه عندما تكون قيمة الأس الهيدروجيني أصغر من 4.5 فإن الحديد يمكن أن يوجد في الماء بشكل  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  و  $Fe(OH)_2^{2+}$  ، وزيادة قيمة الأس الهيدروجيني تؤدي إلى أكسدة الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي الذي ينفصل كراسب.

في هذه الشروط وعندما يكون ( $E_n$  أصغر من  $-0.2V$ ) وبوجود الكبريتيت في الماء يمكن أن ينفصل الحديد كراسب أسود من  $FeS$ . وفي الوسط المرجع و عندما تكون قيمة الأس الهيدروجيني أكبر من **8.4** وبوجود الكربونات ينفصل الحديد على شكل  $FeCO_3$ ، أما إذا كانت قيمة الأس الهيدروجيني أكبر من **10.4** فيمكن استخلاص  $Fe(OH)_2$ . إن وجود المحفزات المنحلة في المياه مثل أيونات النحاس والفوسفات وعند التماس مع أكاسيد المنغنيز أو ماءات الحديد  $Fe(OH)_3$  حاملة ترسبة مسبقاً تتزايد سرعة أكسدة الحديد الثنائي بالأكسجين. بزيادة قيم الأس الهيدروجيني للوسط ينخفض الزمن اللازم لأكسدة مركبات الحديد الثنائي. يستهلك مقدار **0.1434** ملغ من الأكسجين المنحل في الماء لأكسدة ١ ملغ من الحديد الثنائي وعند ذلك تتناقص قلوية الماء بمقدار **0.036** ميلي مكافئ/لتر. تتم أكسدة الحديد الثنائي بأكسجين الهواء وفق التفاعل:



تتزايد سرعة أكسدة مركبات الحديد الثنائي عند كلورة الماء (كمون الأكسدة الأرجاعية للكلور  $E_n$  (يساوي  $+ 1.36V$ ) وتتحلل هذه المركبات بوجود هيدروجينوكربونات المياه الطبيعية بشكل كامل وفق التفاعل:



يستهلك مقدار **0.64** ملغ من الكلور لأكسدة ١ ملغ من الحديد الثنائي وعند ذلك تتناقص قلوية الماء بمقدار **0.018** ميلي مكافئ/لتر. وعند تحول الكلور الحر إلى الكلور أمين ( $E_n$  يساوي  $+ 0.66V$  و  $pH=5$ ) يتزايد الزمن اللازم لأكسدة مركبات الحديد الثنائي.

ويمكن أكسدة الحديد الثنائي باستخدام برمنغنات البوتاسيوم وبعد ذلك تحصل حلمهة وفق التفاعل:



يستهلك مقدار **0.71** ملغ من برمنغنات البوتاسيوم لأكسدة ١ ملغ من الحديد الثنائي وعند ذلك تتناقص قلوية الماء بمقدار **0.036** ميلي مكافئ/لتر.

لإزالة الحديد من المياه تستخدم الطرائق التالية: طريقة التهوية بشكل نوافير بسيطة، أو بوساطة سقوط شلالي فوق سلسلة من الأطباق التي يمكن أن تحتوي أو لا تحتوي على مواد محفزة للأكسدة، إن وجود الكسجين المنحل في الماء يمكن أن يكون كافياً لأكسدة الحديد، أما المنغنيز فهو لا يتأكسد مثل الحديد لذلك التهوية وحدها قد تكون غير مؤثرة ولإزالة المنغنيز يجب رفع قيمة الأس الهيدروجيني **PH** إلى ٨.٥ بإضافة مادة قاعدية كالكلس المطفأ مثلاً وبعد أكسدة كل من الحديد والمنغنيز يتم إمرار الماء على خزانات الترشيح وان عملية الإزالة معظمها تتم في خزانات الترشيح وذلك لان الحديد والمنغنيز غير الذائبين في الماء يكونان بشكل عالق ويحتاج ترسيبهما إلى فترة طويلة، وإن خزانات الترسيب عموماً تساعد على زيادة الزمن لغرض إتمام التفاعل ويتم إزالة هذه الجزيئات العالقة خلال المرشحات.

وقد تتم إزالة الحديد عن طريق التهوية - إضافة مواد كيميائية مؤكسدة - الترسيب - الترشيح بعد أكسدة الحديد و المنغنيز بالتهوية يتم إضافة مواد مؤكسدة قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم أو الكلور وبعد ذلك تتم عملية الترسيب ومن ثم الترشيح عملية أكسدة المنغنيز باستخدام الكلور تعتمد على مقدار **PH** وعلى مقدار جرعه الكلور ووسيلة الخلط . من المنغنيز وقد لوحظ عملياً أن أكسدة الحديد بالبرمنغنات لا يعتمد كثيراً على **PH** في حين أن الكلور يحتاج إلى السيطرة على قيمة **PH** .

ويتعلق اختيار طريقة إزالة الحديد من المياه بصيغة وجود الحديد في المياه وبتأثيرية المحطة. يزال الحديد عادة من المياه الحوفية بدون استخدام المحاليل الكيميائية أما إزالته من المياه السطحية فتتم باستخدام المحاليل الكيميائية (الكلور، كبريتات الألمنيوم، الكلور) حيث تتم أيضاً إزالة لون وعكارة المياه. وتتألف منشأة إزالة الحديد من المياه باستخدام المحاليل الكيميائية من خزانات حل وتجريع المحاليل ومن جهاز تهوية ومرسب ومرشح.

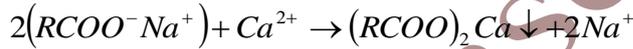
## ٦-١ - إزالة عسرة الماء

العسارة أصلها ، نتائجها :

### (١) تأكيد عموميات

تصنف الشارجبات الثنائية والثلاثية على المياه الطبيعية خواص خاصة ناتجة عن ضعف انحلالية بعض أملاح هذه الشارجبات جمعت هذه الخواص تحت معنى العسارة مفهوم العسارة أصله تجريبين متعلق باستخدامه المنزلي بشكل خاص عند استخدام الصابون يكون ماء عسر أو قاسي إذا رغبى بصعوبة وترك الجلد خشن حتى بعد شطف الجلد ، بالمقابل الماء المطري يرغى بسهولة ونترك الجلد والأنسجة أملس وناعم.

شاردتا  $Mg^{2+}$  ,  $Ca^{2+}$  هما المسؤولان الرئيسيان عن العسارة بالفعل تفاعل هاتين الشاروتين مع الصابون ( أنظر الفصل ٣ ) لتعطي أملاح كالسيوم ومنغزيوم غير منحلة تترسب على شكل خثرات



ملح كالسيوم لحمض دسم غير منحل

صابون : ملح صوديوم لحمض دسم محلول

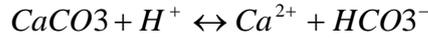
يستطيع الحديد والألمنيوم وكل المعادن الثنائية والثلاثية الشحنة ( عدا المعادن القلوية أن تساهم في العسارة بنفس التفاعل كذلك شوارد الحديد الموجودة بكمية غير مهمة في بعض مياه الصرف الصناعية تزيد درجة العسارة غير أن لتراكيهم في المياه الطبيعية بشكل عام أكثر ضعفا ، لذلك نعتبر عادة العسارة تركيز ملحا الكالسيوم والمنغزيوم .

### ب- أصل عناصر العسارة:

الكالسيوم والمنغزيوم هما بالتتابع العنصرين الخامس والثامن من العناصر الأكثر وفرة بالحالة الطبيعية يأتيان بعد السيليسيوم ، الألمنيوم والحديد لكن أملاحهم الطبيعية أكثر انحلالية نقول بأن هذين العنصرين يملكان حركة كبيرة في البيئة المائية خاصة بتقاسمها مع أملاح الصوديوم والبوتاسيوم لكن المعدنين الأخيرين هما أقل وفرة في الطبيعة .

ينتج انحلال الكالسيوم والمنغزيوم بشكل أساسي عن ارتشاح للمياه السطحية عبر التشكيلات الصخرية الكلسية والدولوميتية ( كربونات الكالسيوم و المنغزيوم ) يزداد الانحلال بوجود غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء والمتولدة عن الجو والطبقات السطحية للتربة بالفعل يحوي الجو طبيعيا ٠.٠٣٣% حجما من غاز  $CO_2$  وطبقات التربة الخصبة غنية بثاني أكسيد الكربون نتيجة للنشاط الجرثومي القوي ( استهلاك ل  $O_2$  وإنتاج ل  $CO_2$  ) .

ينتج عن ذلك التفاعلات التالية :



يظهر الحساب المنجز انطلاقا من مختلف علاقات التوازن بأن انحلالية  $CaCO_3$  في ماء نقي وفي وعاء مغلق هو بحدود  $14mg/L$  أما في وعاء مكشو للجو بفضل انحلالته إلى  $50$  ملغ / لتر بينما كربونات المنغيزيوم أكثر المحاللية ولترسب المنغيزيوم يحصل أساسا على شكل ماءات المنغيزيوم إضافة لذلك وجود أملاح أخرى يرفع الشدة الشاردية في الماء مؤديا إلى ازدياد المحاللية كربونات الكالسيوم وكربونات الكالسيوم المنغيزية ، يفسر هذا مقدرة بعض مياه الآبار الفنية لثاني أكسيد الكربون على حل لبعض المركبات وبالتالي تراكيز عالية من الأملاح المعدنية .

يمكن للكالسيوم أيضا أن ينتج عن ، وهو نسبيا أيضا قليل الانحلال في  $25^\circ C$  ) وينتج عن بعض الصخور البركانية مثل الأبايت ، فلورو الكلس الطبيعي يوجد المنغيزيوم أيضا بوفرة في الصخور البركانية الا أن هذه الصخور أقل تأثرا بعدوانية المياه الطبيعية لذلك فليس مفاجئ ملاحظة كون مياه المناطق الكلسية قاسية نسبيا بينما المياه العائدة للمناطق غير الكلسية تكون طرية يؤدي تلوث المياه إلى زيادة تسارقتها أحيانا هذه حالة بعض المناطق التي يستخدم فيها كلور الكالسيوم بكثرة لتذويب الثلج .

يمكننا تميز العسارة الكلية ، العسارة الكلية والعسارة النظرية ، إذا أهملنا الشارجات المتعددة الشحن الأخرى نحصل على :

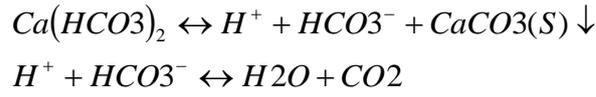
العسارة الكلية = العسارة الكلسية + العسارة المنغيزية .

نميز من جهة أخرى بين العسارة الفحمائية ( المشتركة بشارسبات  $HCO_3^-$  ) من العسارة اللافحمائية المرتبطة بشارسبات أخرى : غالبا  $SO_4^{2-}, Cl^-$  .

تدعى العسارة الفحمائية بالمؤقتة لأنها تزال بغلي الماء، حيث تتفكك الهيدروجينوكربونات تحت تأثير الحرارة مع تشكل راسب من كربونات الكالسيوم :



نتج هذا التفاعل نتيجة لانتقال التفاعلين نحو اليمين



بالفعل ، انحلال شبه معدوم في نقطة غليان الماء وتستمر التفاعلات حتى يترسب الكالسيوم شبه كاملا على شكل معطر غاز ثاني أكسيد الكربون .  
ترتبط إذا العسارة المؤقتة لماء بقوة بقلوتية الفحمائية  
تدعى العسارة الالفحمائية بالدائمة لأنها لا تزال بغلي الماء ( قيمة العسارة الدائمة معدومه إذا كانت قلوية الماء أعلى من العسارة الكلية )

www.islamsc.com

### ح) التعبير عن العسارة - الواحدات :

١- يمكن أن يعبر عن العسارة الكلسية والمغنيزية د ملغ / لتر من الكالسيوم أو من المغنيزيوم لكن ليس بالامكان إضافة هذه الكميات لبعضها لحساب العسارة الكلية ، علينا التعبير عن التركيز كل منهما بوحدة مشتركة ( مثلا ميلي مكافئ / لتر ) .

٢- الطريقة الأكثر عقلانية للتعبير عن العسارة تعتمد على استخدام المكافئ النظامي أو بدلا عنها ميلي مكافئ في اللتر حيث أن التراكيز في المياه ضعيفة طريقة التعبير هذه تؤهل عمل موازنات الشاردية وينادي لاستخدامها أكثر فأكثر لكن تحوي عقبة كونها تجريدية وهذا يفسر عدم استخدامها حتى الوقت الحاضر بكثرة .

٣- الواحدة المشتركة الأكثر استخداما هي ملغ / لتر من  $CaCO_3$  مكافئة . يعبر عن عسارة الماء إذا بتركيز  $CaCO_3$  الذي يعطي عسارة مكافئة .

يجب التذكر بأن هذه الوحدة هي كيفية ( اعتبارية ) ولا تشير أبدا للمحتوى الحقيقي للماء ( يمكن أن تحوي الماء إطلاقا كربونات كالسيوم ) .

يعود هذا إلا إعادة كل واحد مكافئ ( من  $Ca^{2+}$  أو  $Mg^{2+}$  ) كتلة توافق ٥٠ ملغ من  $CaCO_3$  .

يسمح التحليل التالي لعينة ماء سطحي بمقارنة مختلف طرائق التعبير عن التراكيز

$$Na^+ = 12.5mg/l , K^+ = 1.4mg/l , Ca^{2+} = 41.0mg/l , Mg^{2+} = 9.3mg/l$$

$$HCO_3^- = 115mg/l , Cl^- = 30.0mg/l , SO_4^{2-} = 27.2mg/l$$

يحتوي هذا الماء فقط شارجتان متعددتا الشحنة هما الكالسيوم والمغنيزيوم بمعرفة كتلة مكافئ من  $Ca^{2+}$  ( ٢٠ غ ) ومكافئ من مغنيزيوم  $Mg^{2+}$  ( ١٢ / ١ غ ) يمكننا حساب تراكيز هذه العناصر بـ ميلي مكافئ في اللتر أو ملغ / لتر من  $CaCO_3$  العسارة

$$[Ca^{2+}] = 41.0mg/l = \frac{41.0}{20} meg/l = 2.05 meg/l$$

$$[Mg^{2+}] = 9.3mg/l = \frac{9.3}{12.1} meg/l = 0.77 meg/l$$

$$2.82 meg/l$$

الكلية

$$[Ca^{2+}] = \frac{41.0}{20} meg/l = \frac{41.0 \times 50}{20} mg/l \quad dCaCO_3 = 103mg/l as CaCO_3$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{9.3}{12.1} meg/l = \frac{9.3 \times 50}{12.1} mg/l \quad dCaCO_3 = 38mg/l as CaCO_3$$

العسارة الكلية  $141mg/l as CaCO_3$

العسارة الكلية = ٢.٨٢ ميلي مكافئ / لتر = ٥٠ \* ٢.٨٢ / مع / ل من = ١٤١ مع / ل  
من  $CaCO_3$  .

يحتوي هذا الماء ١١٥ مع / ل من  $HCO_3^-$  ، أي ١١٥/٦١ ميلي مكافئ / لتر = ١.٨٩ ميلي مكافئ / لتر يتصرف هذا الماء كما لو كانت كل الشارسيات مشتركة مع الكالسيوم ( في حالة الغلي مثلا) .  
العسارة المؤقتة = ١.٨٩ ميلي مكافئ / لتر

فتكون العسارة الدائمة = العسارة الكلية - العسارة المؤقتة

$$= ٢.٨٢ - ١.٨٩ = ٠.٩٣ ميلي مكافئ لتر$$

(٤) يجب الإشارة إلى استخدام في أوروبا للدرجة الفرنسية التي تعادل ١٠ ملغ / ل مثل  $CaCO_3$  والدرجة الألمانية التي تعادل ١٠ ملغ / ل من  $CaO$  والدرجة الإنكليزية التي تعادل ١٤.٢٨ ملغ / ل من  $CaCO_3$  إلا أن هذه الواحدات إضافة لكونها ( اعتباطية ) فهي قد تسبب بعض الالتباس .  
(S) نتائج العسارة :

على الرغم من وجود عسارة ما دائما في المياه الطبيعية فمن الصعب الحكم على نوعية ماء حسب عسارته تبعا لسلوك المياه يعطي المختصين مع ذلك مستوى لنوعية الماء ( انظر الجدول ٤.٣ )  
يسبب استخدام المياه العسرة عدة مساوئ عقيات .

استهلاك زائد للصابون لتجنب التبيذير وتشكل خثرات نستخدم عوضا عن الصابون  
منظفات ( انظر الفصل ٣ ) أي كبريتات عضوية أو سيلفونات اليل بنزن التي لا تشكل رواسب مع  
شوارد الكالسيوم و المغنزيوم .

ويضاف إلى هذه المنظفات عناصر تتميز بخاصة تعقيد شارتي الكالسيوم و المغنزيوم  
مثل البولي فوسفات أو حمض نيتريلو الخل ( NTA ) .

تشكل طبقة قشور في المراجل .

رأينا بأنه تحت تأثير الحرارة ، يصاحب تحيّر  $CO_2$  تشكل راسب من  $CaCO_3$  مسببا مشاكل  
حادة في حالة المراجل الصناعية ذات الضغط العالي تحصل هذه الظاهرة أيضا في أوعية وأجهزة غلي  
المنزلية مما يتطلب إزالة قشور كربونات الكالسيوم منها من وقت إلى آخر .

(٣) تشكل طبقة رواسب في الأنابيب حسب مختلف تفاعلات التوازن الحاصلة يمكن أن يصبح ماء عسر  
وغني بهيدروجينوكربونات  $HCO_3^-$  فوق مشبع بـ  $CaCO_3$  نتيجة لزيادة الـ PH أو لخفض  
مقدار  $CO_2$  .

كما نعلم بأن الطحالب تميل إلى تخزين ثاني أكسيد الكربون يمكن لمياه الآبار أن تخسر ثاني أكسيد كربون نتيجة لهبوط الضغط الذي يحدث حين الضخ وهذا يؤدي إلى مشاكل تشكل قشور مع خطر أنظام الاقنية يمكن أن تحصل هذه المشاكل أيضا عن ارتفاع درجة الحرارة نتيجة لانخفاض انحلالية  $CaCO_3$  كذلك تنقص انحلالية كبريتات الكالسيوم مع ارتفاع درجة الحرارة ) .

٤- اضطراب وتشويش بعض طرائق التصنيع :

بعض الصناعات مثل النسيج والورق الناعم أو المنتجات الصيدلانية لا تتقبل العقبات الناتجة عن شارديتي  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  وعن الرواسب الممكنة التشكل لذلك تستخدم هذه الصناعات مياه طرية . إلا أن المياه الشديدة الطراوة تسبب أيضا عدة عقبات مثل الطعم غير المستاغ وتخزين زائد للمعادن ويمكنها أيضا أن تحل وتحرر معادن ذات خواص سامة مثل الكاديوم والرصاص في الألفية . بالمقابل الـ PH الأكثر ارتفاعا في المياه العسرة والغنية يهيدروجينوكربونات الكالسيوم تخفض تخريش الماء للمعادن إضافة لذلك تطبق الهيدروجينوكربونات فعل موقفي مهم جدا لأنه يعد من أهمية تغيرات الـ PH لذلك وجود لبعض العسارة بشكل عام أفضل نستخدم بكثرة تشكيل مراقب لطبقة  $CaCO_3$  في الألفية لحمايتها من تخريش الماء .

أخيرا لم يتم التأكد بوضوح إذا كان هناك علاقة أو لا بين الصحة وعسارة ماء الشرب .

الكالسيوم والمغنيزيوم هما عنصران منغذبان منهما الكالسيوم هو مكون أعظمي للعظام  $Ca_3(PO_4)_2$  والمغنيزيوم ضروري لضمان حدة تفاعلات استقلاب لاحظ عدة باحثين علاقة عكسية بين عسارة ماء الشرب وبنسبة الوفيات بالقصور القلبي إذا الماء المخمر هو أفضل من هذه الناحية يشير بعض الباحثين بأن الكالسيوم يسهل تشكيل الحصى الكلوية الخواص الملية المسهلة لكبريتات المغنيزيوم معروفة لهذا السبب تربط بعض المعايير بين تركيز  $Mg^{2+}$  وتركيز الكبريتات بالأخذ بعين الاعتبار مختلف هذه الجوانب يقبل المختصين بأن عسارة قيمتها ٥٠ ملغ / لتر من  $CaCO_3$  هو أفضل من وجهة نظر استخدام عام للماء .

[www.islamsc.com](http://www.islamsc.com)

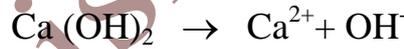
تتحدد عسرة الماء أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم، ويمكن أن تكون أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم مرتبطة بأيون الهيدروجينوكربونات عندها تكون هذه العسرة كربونية(عسرة مؤقتة)، أما الجزء من أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم المرتبطة بأيونات سالبة غير الهيدروجينوكربونات فإنه يدعى العسرة لا كربونية(عسرة دائمة).

فإذا كان مجموع تركيزات أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم بوحدة ميلي مكافئ/لتر أكبر من تركيز الهيدروجينوكربونات فإن تركيز الهيدروجينوكربونات يساوي تركيز العسرة المؤقتة والفارق بين مجموع تركيزات أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم وتركيز الهيدروجينوكربونات يساوي تركيز العسرة الدائمة.

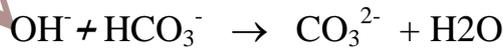
من أهم طرائق إزالة عسرة الماء المعالجة الكيميائية، والتبادل الأيوني. تعتمد تطرية المياه كيميائياً على إضافة مركبات كيميائية تؤدي إلى تشكيل مركبات مع أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم ضعيفة الانحلال في الماء فتتحول إلى رواسب يتم إزالتها في أحواض الترسيب ثم المرشحات.

#### ٦-١-١- إزالة عسرة الماء بإضافة الكلس

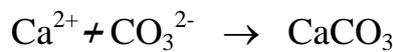
تستخدم هذه الطريقة عندما تكون العسرة المؤقتة(الكربونية) عالية والعسرة الدائمة (اللاكربونية) منخفضة، أو عندما لا يطلب إزالة العسرة الدائمة من المياه. يستخدم لبن الكلس الذي يضح بشكل أولي في المياه المعدة للمعالجة وبانحلال الكلس تصبح المياه غنية بأيونات  $Ca$ ،  $OH$  وفق العلاقة:



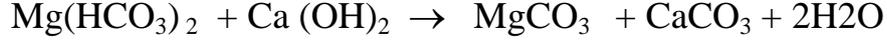
تتحد أيونات الهيدروكسيل مع أيونات الهيدروجينوكربونات وتحولها إلى كربونات:



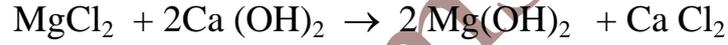
زيادة تركيز أيونات الكربونات  $CO_3^{2-}$  في المياه ووجود أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}$  فيها(بسبب وجودها الطبيعي في المياه الأولية أو بنتيجة حلمهة الكلس) تؤديان إلى تخطي جداء الانحلال لكربونات الكالسيوم فتتحول إلى راسب من  $CaCO_3$ .



عند إضافة فائض من الكلس ( $Ca(OH)_2$ ) يترسب أيضاً هيدروكسيد المغنيزيوم.



تبعده أيضاً طريقة الكلس عسرة المغنيزيوم الدائمة بقيمة للأس الهيدروجيني لا تقل أيضاً عن 10.2



من المعادلات السابقة نرى أن العسرة المؤقتة (الكربونية) تنخفض بالطريقة الكلسية كما وتنخفض العسرة الدائمة (اللاكاربونية) للمغنيزيوم لكن يبقى جزء لا بأس به من العسرة في المياه المعالجة (العسرة الدائمة للكالسيوم).

لتحسين أقصاء الشوائب الغروانية وضعيفة التشرذم ولانقاص قلوية الماء يستخدم في نفس الوقت ومع الكلس تخثير هذه الشوائب، وتستعمل عادة كبريتات الحديد المائية  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  بصفة مخثر كيميائي.

تتعلق جرعة الكلس اللازمة  $D_i$  بوحدة ملغ/لتر بنسبة تركيز أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}$  والعسرة

الكربونية  $H_c$

في الماء:

فعند نسبة  $H_c < 20 / Ca^{2+}$  تكون الجرعة:

$$D_i = 28[ H_c + CO_2/22 - Ca /20 + D_c/E_c + 0.5 ]$$

وعند نسبة  $H_c > 20 / Ca^{2+}$  تكون الجرعة:

$$D_i = 28 [ H_c + CO_2/22 + D_c/E_c + 0.3 ]$$

حيث:  $D_i$ : جرعة الكلس مقدرة ب ملغ/لتر  $CaO$

$H_c$ : تركيز العسرة الكربونية في الماء بوحدة ميلي مكافئ في اللتر.

$CO_2$ : تركيز ثاني أكسيد الكربون الحر في الماء بوحدة ميلي غرام في اللتر.

$Ca$ : تركيز أيونات الكالسيوم في الماء بوحدة ميلي غرام في اللتر.

$D_c$ : جرعة المخثر ( $FeSO_4$  و  $FeCl_3$  جاف بوحدة ميلي غرام في اللتر).

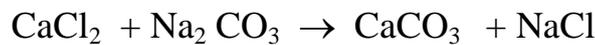
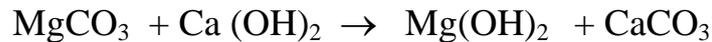
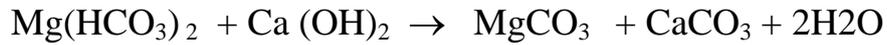
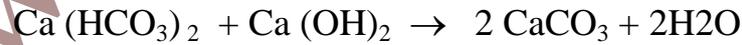
$E_c$ : الكتلة المكافئة لعنصر المخثر النشط (٧٦ من أجل  $FeSO_4$  و ٥٤ ل  $FeCl_3$ ).

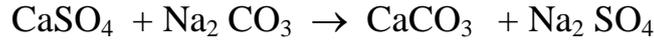
$0.5 + 0.3$ : فائض الكلس لتأمين اتمام التفاعل بوحدة ميلي مكافئ في اللتر.

إن النسبة  $D_c/E_c$  تؤخذ بإشارة سالبة إذا تم حقن المخثر قبل الكلس وتؤخذ بإشارة موجبة إذا تمت اضافتهما سوياً أو حقن المخثر بعد الكلس.

#### ٦-١-٢ - إزالة عسرة الماء بإضافة الكلس ورماد الصودا

تستخدم هذه الطريقة لإزالة العسرة المؤقتة (الكربونية) والعسرة الدائمة (اللاكاربونية)، وتحدث فيها تفاعلات الكلس مع العسرة المؤقتة الكلية (كالسيوم ومغنيزيوم)، ومع العسرة الدائمة للمغنيزيوم من المياه. ويأتي دور رماد الصودا لإزالة العسرة الدائمة للكالسيوم، وتحدث التفاعلات التالية:





تحسب جرعة الكلس اللازمة  $D_i$  مقدرة ب ملغ/لتر  $\text{CaO}$  بطريقة الكلس ورماد الصودا وفق العلاقة:

$$D_i = 28 [ H_c + \text{CO}_2/22 + \text{Mg} /12 + D_c/E_c + 0.5 ]$$

وتحدد جرعة رماد الصودا اللازمة  $D_a$  مقدرة ب ملغ/لتر  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$  وفق العلاقة:

$$D_a = 53 [ H_a + D_c/E_c + 1.0 ]$$

حيث:  $D_a$ : جرعة الصودا بوحدة ميلي غرام في اللتر.  
 $H_a$ : تركيز العسرة اللاكربونية في الماء بوحدة ميلي مكافئ في اللتر.  
 $\text{Mg}$ : تركيز أيونات المغنيزيوم في الماء بوحدة ميلي غرام في اللتر.  
**1.0**: فائض رماد الصودا لتأمين اتمام التفاعل بوحدة ميلي مكافئ في اللتر.

يتشكل في طريقة الكلس ورماد الصودا مركبات  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{Mg} (\text{OH})_2$  التي يمكن أن تبقى طويلاً بالحالة الغروانية المشتتة ويحتاج تحولها إلى راسب زمنياً طويلاً وخاصة بدرجات الحرارة المنخفضة وبوجود الشوائب العضوية التي تحمي الغرويات، في هذه الحالة يلزم لتحسين كفاءة إزالة العسرة يلزم اقضاء الشوائب العضوية بالمخثرات الكيميائية.

غالباً ماتم عملية إزالة العسرة بالكلس ورماد الصودا على مرحلتين: في البداية يتم اقضاء الشوائب العضوية وجزء كبير من العسرة الكربونية باضافة الكلس مع املاح الحديد أو الالمنيوم مشكلين عند ذلك ظروفاً مثالية لاتمام عملية التخثير وبعد ذلك يتم حقن الكلس المتبقي ورماد الصودا إلى المياه. إذا تم اقضاء الشوائب العضوية سوية مع إزالة عسرة الماء تستخدم أملاح الحديد كمخثر كيميائي لأنه عند

القيم العالية للأس الهيدروجيني الضرورية لإزالة عسرة المغنسيوم لا تشكل أملاح الألمنيوم هيدروكسيدات  
امتزاز فعالة.

بغيا المعطيات التجريبية تحسب بشكل تقريبي جرعة المخثر اللازمة بتطبيق العلاقة:

$$D_c = 3 [ (C)^{0.33} ]$$

حيث: **C**: تركيز المعلقات المشكلة عند تطرية الماء (محسوبة كمادة جافة) بوحدة ميلي غرام في اللتر.

وتحسب كمية المعلقات المشكلة **C** ، باستخدام العلاقة:



أ- عند التطرية بالكلس فقط:

$$C = S_p + 50 [ 2H_c + CO_2/22 ] + 29 [ Mg / 12 ] + D_i [ 100 - m / 100 ]$$

ب- عند التطرية بالكلس ورماد الصودا:

$$C = S_p + 50 [ H_{tot} + H_c + CO_2/22 + 0.5 ] + 29 [ Mg / 12 ] + D_i [ 100 - m / 100 ]$$

حيث: **S<sub>p</sub>**: تركيز المواد المعلقة في المياه الأولية بوحدة ميلي غرام في اللتر.

**m**: تركيز CaO في الكلس التجاري %.

**D<sub>i</sub>**: جرعة الكلس مقدرة ب ملغ/لتر CaO

## ٦-١-٣- إزالة عسرة الماء بإضافة ماءات الصوديوم ورماد الصودا

تتم بنفس طريقة إزالة العسرة بالكلس ورماد الصودا ولكن بغضافة ماءات الصوديوم عوضاً عن الكلس وذلك بسبب سهولة تجريعها وعدم تركها لكميات كبيرة من الرواسيز علماً أن سعر ماءات الصوديم أعلى من سعر الكلس.

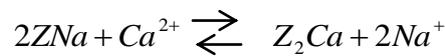
## ٦-١-٣- إزالة عسرة الماء بطريقة التبلور

نتيجة لبطيء ترسيب كربونات الكالسيوم المتشكلة نتيجة إضافة المركبات الكيميائية المسؤولة عن إزالة العسرة في الماء، فإنه يتم في هذه الطريقة ترسيب كربونات الكالسيوم على شكل بللورات وذلك بالاستعانة بنواة للتبلور من كربونات الكالسيوم. نوى كربونات الكالسيوم ستجعل الماء في حالة اشباع منها مما يؤدي إلى ترسيب أي لأي كربونات متشكلة نتيجة التفاعل.

ويبين الشكل أحد نماذج أجهزة إزالة العسرة بالبلور. حيث يدخل الماء المراد إزالة عسرته مع المواد الكيميائية اللازمة من أسفل الجهاز بشكل مماسي مما يعطيه حركة لولبية ويجعل حبيبات كربونات الكالسيوم التي ملئت مسبقاً في أسفل المخروط بحالة معلقة. ومع توضع كربونات الكالسيوم من الماء ينمو حجم الحبيبات من حوالي **0.3** إلى **2.0** ملم. وعندها يجب إزالة الحبيبات من فوهة التصريف. إن عملية تشكيل شبكة بلورات من كربونات الكالسيوم حول حبيبات النوى هي عمليات سريعة ويكون الزمن اللازم للتطرية من ٦-١٢ دقيقة ويصل معدل التحميل السطحي هنا إلى ٥٠-١٠٠ م/سا وبهذا تحتاج المنشأة إلى مساحة صغيرة.

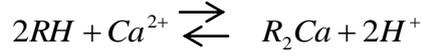
١- إزالة العسرة بالتبادل الشاردي :

تملك بعض الأحجار الطبيعية مثل الزيوليت  $ZNa$  (سيليكات مضاعفة للالمنيوم والصوديوم) خاصة تبادل شواردهم مقابل الشوارد الموجودة في الماء

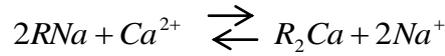


لإزالة عسرة الماء أي لإزالة شوارد  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  يمكننا استخدام مبادلات عضوية تركيبية، هذه الرزينات المبادلة الشاردية (RH) هي مواد بلاستيكية تنتج عن البلمرة، وتظهر على شكل جسيمات ذات قطر حوالي ١ ميليمتر.

تسمح الرزينات الكاتيونية القوية بإزالة كل الشارجات الموجودة وتستبدلها بعدد مكافئ من شوارد الهيدروجين:



بينما تستعمل في أجهزة إزالة العسرة المنزلية رزينات على شكل RNA التي تتميز بعدم تشويش واضطراب PH وقلوية الماء المعالج.



يمكن إزالة معدنية ما، إذا أزلنا الشارجات (غير الـ  $H^+$ ) والشارسيات (غير  $OH^-$ )، بتمرير الماء على مبادل كاتيوني وأنيوني. إن المبادلات الشاردية يجب أن تخضع من وقت لآخر إلى عملية إعادة فعالية (تنشيط) لتجد فعاليتها كاملة.

معالجات تصحيح وتحسين النوعية الكيميائية للماء

يمكن أن تتطلب المياه المروقة والتي خضعت للتطهير بعض التصحيحات الهادفة إلى تحسين نوعيتها الكيميائية، كحالة المياه التي أصبحت حمضية أو أكالة نتيجة لمعالجتها بمروب كبريتات الألمنيوم ، لذا يلزم رفع PH هذه المياه من ناحية ثانية يلزم أحياناً اللجوء إلى بعض المعالجات النهائية كالامتزاز Adsorption على الفحم الفعال بغية تحسين طعم الماء أو رائحة معتبرة ضارة وأخيراً إزالة ملوثات دقيقة .

٢-٤-٣ - الفعالية - القوة (الشدة) الشاردية :

إن الشوارد تتصرف كجسيمات متميزة بالكامل ومستقلة في المحاليل الممددة جداً. يحدث كل هذا كأن الشوارد أقل فعالية في المحاليل المركزة مقارنة مع الفعالية التي يجب أن يعطيها تركيزها الحقيقي. وعندما يكون المحلول غير ممدد بشكل كافٍ فليس بإمكاننا اعتبار كل شاردة مستقلة.

يجب إذاً التمييز بين التركيز الحقيقي لشاردة خاصة  $[A^+]$  والتركيز الفعال أو ما يدعى الفعالية  $|A^+|$  تساوي الفعالية دائماً جزء من التركيز الحقيقي:

$$|A^+| = \gamma_{A^+} \cdot [A^+]$$

$\gamma_{A^+}$  : هو عامل الفعالية للشاردة  $[A^+]$ ، قيمة هذا العامل دائماً أقل من ١. تتغير قيمة عامل الفعالية مع تركيز الشاردة  $[A^+]$  ويتجه نحو القيمة ١ عندما يتجه التركيز لقيمة الصفر (تمديد لا متناهي)، عندها يمكن اعتبار الفعالية مساوية للتركيز.

أما إذا وجدت الشاردة المعتمدة مع شوارد أخرى فان فعالية هذه الشاردة تتناقص مثل عامل الفعالية. يتغير عامل الفعالية لهذا السبب ليس فقط مع تركيز الشاردة المعتمدة في المحلول لكن مع التركيز الإجمالي لكل الشوارد الموجودة في المحلول، حيث أن عامل الفعالية يتبع للتفاعلات والارتباطات بين كل الشوارد الأخرى، إذاً يتغير عامل الفعالية مع القوة الشارديّة للمحلول ( $\mu$ ).

اقترح الباحث Lewis صيغة تجريبية تعبر عن تأثير مجموعة الشوارد الموجودة في المحلول. وتزداد القوة الشارديّة هذه مع تركيز كل واحد من الشوارد  $C_i$  ومع عدد الشحنات ( $Z = 1, 2, 3, \dots$ ) أي :

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum Z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} Z_1^2 \cdot C_1 + \frac{1}{2} Z_2^2 \cdot C_2 + \frac{1}{2} Z_3^2 \cdot C_3 + \dots$$

تساهم إذاً الشوارد ثنائية الشحنة وثلاثية الشحنة بقوة كبيرة في زيادة الشدة الايونية للمحلول. هذه الشوارد فعالة جداً لتشكيلها تيار كهربائي شديد. بمعرفة الشدة الايونية للمحلول يمكننا حساب عامل الفعالية لكل واحد من العناصر الموجودة  $\gamma_{A^+}$ . بتطبيق صيغة Debye Huckel هيوكل - ديبياي.

$$\log \gamma_i = - \frac{K \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.14 \cdot \sqrt{\mu}}$$

تتبع قيمة الثابت K لدرجة الحرارة كما يلي:

100	35	25	15	T °C
0.610	0.520	0.511	0.503	K

بدرجة الحرارة المحيطة نقبل غالباً القيمة  $K=0.5$ . و في المحاليل الممددة كفاية يمكننا إهمال الحد الثاني

للمقام أمام القيمة ١، حيث أن قيمة  $\sqrt{\mu}$  صغيرة جداً، فنتج العلاقة :

$$\log \gamma_i = - \frac{1}{2} Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

نعطي فيما يلي عوامل الفعالية لمحاليل KCl بتراكيز متغيرة. على سبيل المثال بما أن KCl

الكتروليت قوي يتفكك بالكامل فالمقصود إذاً بفعالية شوارد  $Cl^-$ ,  $K^+$

0.001	0.01	0.1	1	$C_o$ (mol/l)
0.996	0.905	0.771	0.588	عامل الفعالية $\gamma$

بمعنى آخر في محلول فيه  $[Cl^-] = [K^+] = 10^{-3} mol/l$

الفعالية تعادل  $|Cl^-| = |K^+| = 0.966 \times 10^{-3} mol/l$

نلاحظ إمكانية عدم التمييز بين الفعالية والتركيز في مثل هذا المحلول الممدد. بالمقابل من أجل محلول أكثر تركيزاً، 1 مول/لتر كمثال تكون الفعالية مساوية:

$$[Cl^-] = [K^+] = 0.588 mol/l$$

أي تمثل الفعالية أقل من 60% من قيمة التركيز.

ملاحظة: علينا أن لا نستنتج وجود نسبة مئوية من جزيئات KCl غير متشردة.

إذا أن KCl الكتروليت قوي، يتشرد بالكامل في محلول 1 مول/لتر، بينما الصحيح هو انخفاض فعالية الشوارد.

مثال ١:

أحسب الشدة الشاردية لمحلول 0.05 مول/لتر من NaCl، و 0.20 مول/لتر من  $ZnCl_2$  و 0.15 مول/لتر من  $NaNO_3$ .

الحل:

لحساب الشدة الشاردية نشكل الجدول التالي:

$\frac{1}{2} Z_i^2 . C_i$	$Z_i^2 . C_i$	الشاردة
0.1	$(+1)^2 . (0.05 + 0.15) = 0.20$	$Na^+$
0.225	$(-1)^2 . (0.05 + 2 \times 0.20) = 0.45$	$Cl^-$
0.4	$(+2)^2 . (0.20) = 0.80$	$Zn^{2+}$
0.075	$(-1)^2 (0.15) = 0.15$	$NO_3^-$
$\Sigma = 0.8$		

$$\mu = \sum \frac{1}{2} Z_i^2 . C_i = 0.80 mol/l$$

مثال ٢:

احسب الشدة الأيونية والفعالية بدرجة حرارة ٢٥° م لمحلول مائي ٠.٠١ نظامي من HCl.

**الحل:**

حمض كلور الهيدروجين حمض قوي يتفكك بكامله، يعود حساب الفعالية إلى حساب الفعالية لشوارد

HCl

حساب الشدة الأيونية

$$\mu = \frac{1}{2} Z_{H^+}^2 \cdot C_{H^+} + \frac{1}{2} Z_{Cl^-}^2 \cdot C_{Cl^-}$$

بما أن HCl شاردتين وحيدتا الشحنة إذاً  $z=1$

$$\mu = \frac{1}{2} (1)^2 \cdot (0.01) + \frac{1}{2} (-1)^2 \cdot (0.01) = 0.01$$

لنحسب بشكل تقريبي عامل الفعالية للشاردتين وحيدتي الشحنة

$$\text{Log} \gamma_{H^+} = -\frac{1}{2} Z_{H^+}^2 \cdot \sqrt{\mu} = -\frac{1}{2} (1)^2 \sqrt{0.01} = -0.05$$

$$\gamma_{H^+} = \text{anti log}(-0.05) = 0.89$$

لنحسب تراكيز كلا من الشاردتين HCl :

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{Cl^-} = 0.89$$

$$[H^+] = \gamma_{H^+} [H^+] = 0.89 \times 0.01 = 0.0089 \text{ mol/l}$$

$$[Cl^-] = \gamma_{Cl^-} [Cl^-] = 0.89 \times 0.01 = 0.0089 \text{ mol/l}$$

أما إذا طبقنا العلاقة غير المبسطة لحساب عامل الفعالية نجد:

$$\text{Log} \gamma_{H^+} = -\frac{0.511 \times 1^2 \times \sqrt{0.01}}{1 + 1.4 \times \sqrt{0.01}} = -0.048$$

$$\Rightarrow \gamma_{H^+} = 0.9$$

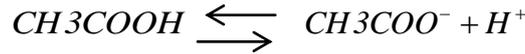
$$\Rightarrow [H^+] = 0.009$$

نلاحظ أن الفارق بين قيمتي  $\gamma_{H^+}$  الناتجتان عن العلاقة المبسطة وغير المبسطة ضئيل جداً، بسبب كون المحلول ممدد لدرجة كبيرة، أما إذا كانت المحاليل أكثر تركيزاً فالفارق بين النتيجتين سيكون أكبر، ومن المفضل عندها عدم استخدام العلاقة المبسطة.

يوجد علاقات تجريبية بين الشدة الأيونية وبعض العوامل التجريبية مثل الناقلية الكهربائية أو المتبقي الجاف القابل للترشيح ( الباقي الناتج بعد تبخير الماء الحاوي على أعظم جزء من الأملاح المسؤولة عن الشدة الشاردية). وبدون معرفة التكوين الدقيق للماء يمكن تقدير الشدة الشاردية للماء طبيعي وبالتالي حساب عوامل الفعالية لمختلف الشوارد التي يحويها الماء.

إن حساب الفعالية له فائدة عامة جداً. بالفعل يجب استخدام الفعاليات الشاردية من جهة في كل الحسابات الدقيقة العائدة للظواهر الالكتروكيميائية والخواص المختارة ، ومن جهة أخرى في حساب التوازنات التي تدخل في المركبات الشاردية.

تعتبر عوامل الفعالية للمركبات ذات التكافؤ التساهمي مساوية إلى ١ في حالات التوازن بين الشوارد والجسيمات الصلبة أو بشكل أعم بين الشوارد والمركبات التساهمية، حيث لا تتدخل التداخلات. إذاً باعتبار التوازن:



يكون:  $\gamma_{CH_3COOH}=1$

مع ذلك في كل الحالات يدخل قانون فعل الكتلة الذي يقود التوازنات الكيميائية وفعاليات المواد المنحلة:

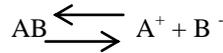
$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

تتبع ثوابت التوازن K للفعاليات وليس للتراكيز، تعطى قيم الثوابت في جداول. تحدد قيم هذه الثوابت انطلاقاً من معطيات ترموديناميكية والكتروكيميائية. بالمقابل يكون أسهل عملياً إنجاز حسابات تدخل تراكيز المتفاعلات والنواتج كما يلي :

$$K' = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

يتبع الثابت K' ليس فقط لقيمة K ولكن أيضاً لعوامل الفعالية، إذاً للقوة الشاردية للمحلول. ليكن كمثال التفكك التالي :



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K = \frac{\gamma_{A^+} [A^+] \gamma_{B^-} [B^-]}{\gamma_{AB} [AB]}$$

بما أن  $\gamma_{AB}=1$  ينتج :

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{K}{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}} = K'$$

في حالة حمض الخلل يكون :

$$K' = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{K}{\gamma_{CH_3COO^-} \cdot \gamma_{H^+}}$$

ما ذكرناه عام وصالح لكل التوازنات، ويطبق إذاً على المركبات قليلة الانحلالية وعلى جداءات الانحلالية  $PK_s$  لهذه المركبات:

$$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$K'_s = [A^+][B^-] = \frac{K_s}{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}$$

بإمكاننا إظهار أن إضافة الشوارد الغريبة (التي لا تشارك في أي تفاعل كيميائي) لمحلول مركب قليل الانحلال تسمح بزيادة انحلالية هذا المركب نتيجة لرفع الشدة الأيونية. في حسابات التوازن نستخدم كثيراً  $K$  عوضاً عن  $K'$ ، لكن هذا التقريب غير صالح إلا في المحاليل الممددة كثيراً أي عند إمكانية عدم التمييز بين الفعاليات والتراكيز. هناك تطبيق آخر لمفهوم الفعالية، وهو حساب وقياس الـ  $PH$ ، يعرف بالفعل  $PH$  على أنه فعالية شوارد  $H^+$  في محلول، أي:

$$PH = \text{Co log} |H^+| = -\text{Log} |H^+|$$

لذلك فقياس الـ  $PH$  يقيس فعالية شوارد  $H^+$  وليس تراكيزها.

مثال ( ١ ) :

احسب  $PH$  لمحلول  $NaOH$  بتركيز  $0.10$  مول/لتر، بدرجة حرارة  $25^\circ\text{C}$  )  
 مع  $(K_w = 1.0 \times 10^{-14})$   
 (١) باعتبار الفعالية مساوية للتركيز،

(٢) بأخذ بعين الاعتبار الفعالية.

الحل :

(١) بما أن ماءات الصوديوم قاعدة قوية كاملة التشرد، لذلك فإن تركيز شوارد الماءات يساوي:

$$[OH^-] = 0.1 \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol/l} \Rightarrow PH = 13$$

(٢) حساب الشدة الشاردية

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum Z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} Z_1^2 \cdot C_1 + \frac{1}{2} Z_2^2 \cdot C_2 + \frac{1}{2} Z_3^2 \cdot C_3 + \dots = \dots$$

- حساب عامل الفعالية وفق العلاقة غير المبسطة

$$\log \gamma_i = - \frac{K \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.14 \cdot \sqrt{\mu}}$$

الشوارد وحيدة الشحنة  $Z_i=1$

$$T=25c^\circ \quad K=0.511$$

$$\log \gamma_{OH^-} = - \frac{0.511 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0.1}}{1 + 1.14 \cdot \sqrt{0.1}} = -0.11 \Rightarrow \gamma_{OH^-} = 0.77$$

$$K_w = [H^+] [OH^-] = [H^+] \cdot \gamma_{OH^-} \cdot [OH^-] \Rightarrow$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\gamma_{OH^-} \cdot [OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.77 \times 0.1} = 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol/l} \Rightarrow PH = 12.88$$

مثال (٢) :

احسب في درجة حرارة ٢٥ م° ، PH محلول يحوي ٢٠٠ ملغ/لتر من الكلس المطفأ  $Ca(OH)_2$ . علماً أن  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  ، أهمل شوارد  $OH^-$  الناتجة عن تفكك الماء أمام شوارد  $OH^-$  الناتجة عن تفكك  $Ca(OH)_2$  التي هي قاعدة قوية متشردة بالكامل.

الحل :

حساب تركيز  $OH^-$  أي  $[OH^-]$

كل ١ مول من  $Ca(OH)_2$  يزن ٧٤ غرام

التركيز المولي الحجمي لـ  $Ca(OH)_2$

$$= \frac{200 \times 10^{-3}}{74} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

يتفكك  $\text{Ca(OH)}_2$  إلى :



إذاً يكون تركيز شوارد  $[\text{OH}^{-}]$

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \times 2.7 \times 10^{-3} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

حساب الشدة الشاردية :

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum Z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} 2^2 \cdot (2.7 \times 10^{-3}) + \frac{1}{2} (-1)^2 \cdot (5.4 \times 10^{-3}) = 8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

اب عامل الفعالية :

$$\log \gamma_i = -\frac{K \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.14 \cdot \sqrt{\mu}}$$

$$\log \gamma_{\text{OH}^{-}} = -\frac{0.511 \cdot (1)^2 \cdot 0.09}{1 + 1.14 \cdot 0.09} = -0.041 \Rightarrow \gamma_{\text{OH}^{-}} = 0.91$$

$$[\text{OH}^{-}] = \gamma_{\text{OH}^{-}} \cdot [\text{OH}^{-}] = 0.91 \times 5.40 \times 10^{-3} = 4.92 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4.92 \times 10^{-3}} = 0.203 \times 10^{-11} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{PH} = 11.69$$

ملاحظة: إذا لم ندخل الفعاليات وأخذنا عوضاً عنها التراكيز، نحصل على

$$[\text{H}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-3}} = 0.185 \times 10^{-11} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{PH} = 11.73$$

يظهر هذا المثال بأنه من أجل المحاليل الممددة مثل المياه الطبيعية، تقترب النتائج إذا لم نميز بين الفعاليات والتراكيز. مع ذلك نأخذ بعين الاعتبار الشدة الشاردية في الحساب الدقيق لـ PH التوازن، وفي توزيع المركبات الفحمائية المعدنية في المياه الطبيعية أو المعالجة. إن عدم اعتبار الفعاليات في بعض حسابات الانحلالية يسبب أخطاءً قد تصل إلى ٥٠% أو أكثر، أخيراً مفهوم الشدة الشاردية والفعالية ذات أهمية كبيرة في الكيمياء الكهربائية.

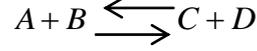
## ٢-٥-دراسة لبعض التوازنات :

لتسهيل التقريب النظري للتوازنات في محلول، ندرس بشكل منفصل تشكل راسب.

عملياً تتغير هذه الظواهر المتفاعلة فيما بينها وكذلك حالة التوازن المتعددة المتغيرة حسب الـ PH، وانحلالية بعض الأملاح، واستقرار المعقدات القابلة للتشكل.

يحكم انتقال كل هذه التوازنات بمبدأ شاتولييه.

حسب هذا المبدأ يعارض النظام كل اضطراب لحالة التوازن فيه، يميل النظام دائماً للعودة لحالة التوازن.



إذا زدنا تركيز أحد المتفاعلين (A أو B)، يتجه التوازن نحو اليمين حتى يستهلك هذا الفائض، وكذلك إذا أزيل واحد من الناتجين (C أو D) بطريقة ما (ترسيب، تبخير، ..)، يتجه التوازن أيضاً نحو اليمين ليعوض هذا النقص في التركيز.

نستخدم غالباً مثل هذه الطرائق للتوجيه الكامل لتفاعل كيميائي ليصبح محسوس كميّاً.

التوازنات التي تصاحب انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون في الماء هي أساس مفهومي الحموضة والقاعدية في المياه الطبيعية.



لا يوجد حمض الكربون عملياً على شكل حره وجرث العادة بتسمية مجموع  $CO_2$  المنحل وحمض الفحم الحقيقي بتعبير  $CO_2$  الحر.

$$CO_2 Free = |CO_2| + |H_2CO_3|$$

يمثل  $CO_2$  المنحل حوالي 99% من المزيج. هذا المزيج هو حمض ثنائي الحمضية.

الوظيفة الحمضية الأولى :



$$K_1 = \frac{|HCO_3^-| \cdot |H^+|}{|CO_2|}$$

في درجة حرارة 20° م :

$$K_1 = 4.5 * 10^{-7} \Rightarrow PK_1 = 6.35$$

الوظيفة الحمضية الثانية :



$$K_2 = \frac{|CO_3^{2-}| \cdot |H^+|}{|HCO_3^-|}$$

في درجة حرارة ٢٥ م° :

$$K_2 = 4.7 \times 10^{-11} \Rightarrow PK_2 = 10.2$$

www.islamsc.com

مثال ( ١ ) :

احسب PH محلول  $10^{-4} \text{ mol/l}$  من  $\text{CO}_2$

المقصود تحديد تراكيز أو بالأحرى فعاليات  $\text{CO}_2$  و  $\text{HCO}_3^-$  عند حالة التوازن

$$|\text{H}^+| = |\text{H}^+|_{(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})} + |\text{H}^+|_{(\text{HCO}_3^-)} + |\text{H}^+|_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{قيم الثوابت : } K_1 = 4.5 \times 10^{-7} \quad K_2 = 4.7 \times 10^{-11} \quad K_w = 10^{-14}$$

بما أن قيمة  $K_2$ ،  $K_w$  صغيرة جداً أمام  $K_1$  لذلك يمكننا إهمال الشوارد  $\text{H}^+$  العائدة لتفكك الحموض الضعيفة جداً:

$$|\text{H}^+| = |\text{H}^+|_{(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})}$$

من جهة ثانية ، يعطي تفكك  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$  شاردة  $\text{HCO}_3^-$  و شاردة  $\text{H}^+$  ، من أجل هذا التفاعل يكون لدينا إذاً:

$$|\text{H}^+| = |\text{HCO}_3^-|$$

يصبح التقريب السابق إذاً :

$$|\text{H}^+| \approx |\text{HCO}_3^-|$$

بنفس الطريقة نجد بدقة عند حالة التوازن :

$$|\text{CO}_2| = |\text{CO}_2|_0 - |\text{HCO}_3^-| - |\text{CO}_3^{2-}|$$

حيث  $|\text{CO}_2|_0$  يمثل الفعالية البدائية ل  $\text{CO}_2$

يوجد دائماً القليل من شوارد  $\text{HCO}_3^-$  حسب قيمتا  $K_1, K_2$  ، و يوجد أقل من شوارد  $\text{CO}_3^{2-}$  لذلك يمكننا اعتماد التقريب  $|\text{CO}_2| \approx |\text{CO}_2|_0$  فينتج :

$$K_1 = \frac{|\text{HCO}_3^-| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{CO}_2|} = \frac{|\text{H}^+| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{CO}_2|_0} = \frac{|\text{H}^+|^2}{|\text{CO}_2|_0}$$

من أجل تراكيز ضعيفة يمكننا اعتبار الفعالية مساوية للتركيز :

$$K_1 = 4.5 \times 10^{-7} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]_0} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-4}} \Rightarrow |\text{H}^+| = 6.7 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \text{PH} = 5.17$$

- حساب فعالية شاردة  $\text{CO}_3^{2-}$

حسب التعريفات السابقة

$$K_2 = \frac{|CO_3^{2-}| \cdot |H^+|}{|HCO_3^-|} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$|H^+| \cong |HCO_3^-| \cong 6.7 \times 10^{-6}$$

$$K_2 \cong |CO_3^{2-}| = 4.7 \times 10^{-11} \Rightarrow$$

$$|CO_3^{2-}| = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$$

يبرر هذا التركيز الضعيف جداً فرضية إهمال التفكك الثاني الحمضي.

مثال ( ٢ ) :

احسب تركيز  $CO_2$  الحر في محلول ذي  $PH=7$ ، حيث  $|HCO_3^-| = 10^{-3} \text{ mol/l}$  في درجة حرارة  $T=25^\circ C$ .

الحل :

عند  $PH=7$  يمكن إهمال الحموضة الثانية  $K_2$

$$K_1 = \frac{|HCO_3^-| \cdot |H^+|}{|CO_2|} = 4.5 \times 10^{-7} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-3}}{|CO_2|}$$

$$\Rightarrow |CO_2| = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

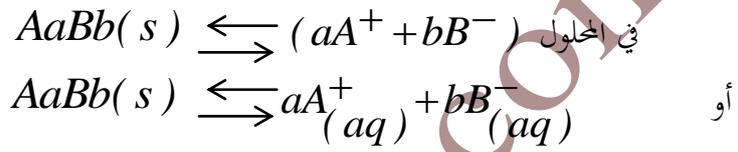
$$\Rightarrow |CO_2| = 2.2 \times 10^{-4} \times 44 \times 10^3 = 9.8 \text{ mg/l}$$

ينتج عن تغيرات درجة الحرارة في المياه الطبيعية تغيرات في ثوابت التوازن ( انظر الجدول ٢-٥ ). إضافة لذلك فان وجود بعض الشارجات يمكن أن يسبب تشكيل أملاح قليلة الانحلال (  $CaCO_3$  ،  $MgCO_3$  ) ، وبالتالي نقل التوازنات، أخيراً يمكن أن تساهم الشوارد الأخرى الموجودة في الماء في زيادة الشدة الشاردية للمجموع وتؤثر بذلك على عوامل الفعالية  $\gamma$ .

لكل هذه الأسباب فإن الحسابات الدقيقة معقدة جداً، ونستخدم بدلاً عنها مخططات بيانية تعطي نسب مختلف العناصر  $CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}, \dots$  تبعاً للـ PH، ودرجة الحرارة، وللشدة الشاردية (أو للمتبقي الجاف)، خاصة من أجل المياه ذات المعدنية الزائده .

## ٢-٥-٢- الانحلالية - جداء الانحلالية :

في درجة حرارة معطاة ومن أجل مادة معطاة ذات شكل عام  $A_aB_b$  يوجد حد للانحلالية، فوqe يكون المحلول فوق مشبع، والنظام يصبح غير متجانس أي مشكل من حالتين: المحلول، والمواد المذابة غير منحللة.



يكتب قانون فعل الكتلة هنا

$$K_s = (A^+)^a \times (B^-)^b$$

يدعى ثابت التوازن هنا أيضاً بجداء الانحلالية  $K_s$ ، ويمكن حسابه انطلاقاً من الانحلالية  $S$  للمركب المعبر. يبين الجدول ٥-٢ جداء انحلالية عدد من المركبات المهمة في مجال معالجة المياه. إن توازن الانحلالية يمكن أن ينتقل، إذا أضفنا شوارد  $A^+$  (شوارد مشتركة) إلى محلول مشبع بالمركب  $A_aB_b$ . تزداد فعالية  $A^+$  وبما أن جداء الانحلالية يجب أن يبقى ثابتاً فيجب أن تنقص فعالية  $B^-$  وهذا يترجم بتشكيل راسب من  $A_aB_b$ ، بالعكس إضافة شاردة غريبة قادرة على تشكيل معقد مع الشاردة  $A^+$  مثلاً ينقص فعالية  $A^+$  وهذا يسبب انحلال كمية ما من  $A_aB_b$ .

الجدول ٥-٢: جداء انحلالية بعض المركبات عند درجة ٢٥ مئوية.

مثال :

إذا علمت أن انحلالية  $MgF_2$  عند درجة حرارة  $20^\circ C$  هي  $8.7$  ملغ/لتر، احسب تركيز شوارد  $Mg^{2+}, F^-$  في محلول مشبع عند درجة الحرارة هذه، واحسب كذلك جداء الانحلالية. إذا أضفنا إلى مثل هذا المحلول مركب فلور الصوديوم NaF حتى يصبح تركيز المحلول  $10^{-3} mol/l$  من الفلور . ماذا يلاحظ ؟ ما هو إذاً تركيز شوارد  $Mg^{2+}$  ؟

الحل

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol } MgF_2 &= 58.3 \text{ g} \\ S &= 8.7 \times 10^{-3} \text{ gr/l} \\ \Rightarrow S &= \frac{8.7 \times 10^{-3}}{58.3} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \end{aligned}$$



في المحاليل المشبعة وباعتبار الفعاليات مساوية للتراكيز، يكون:

$$|Mg^{2+}| = S = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$|F^-| = 2 \times S = 2 \times 1.5 \times 10^{-4} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$Ks = |Mg^{2+}| |F^-|^2 = (1.5 \times 10^{-4}) (3 \times 10^{-4})^2 = 1.35 \times 10^{-11}$$

إضافة شاردة مشتركة  $F^-$  :

إذا كان  $|F^-| = 10^{-3} mol/l$  فإن :

$$|Mg^{2+}| = \frac{K_s}{|F^-|^2} = \frac{1.35 \times 10^{-11}}{(10^{-3})^2} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

نقص إذاً تركيز شوارد  $Mg^{2+}$  بمقدار:

$$15 \times 10^{-5} - 1.35 \times 10^{-5} = 13.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

بمعنى آخر ترسبت كمية من  $MgF$  تساوي  $13.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  أي:

$$13.75 \times 10^{-5} \times 58.3 = 8 \times 10^{-3} \text{ g/l} = 8 \text{ mg/l}$$

إذا أنقصت إضافة شاردة الفلور الخلالية  $MgF_2$  إلى

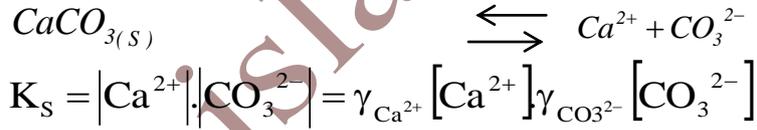
$$8.7 - 8 = 0.7 \text{ mg/l}$$

أي أنقصتها بنسبة:

$$\frac{8}{0.7} = 12 \text{ مرة}$$

ملاحظة: ليس من الممكن دائماً اعتبار الفعالية مساوية للتركيز، خاصة عندما تكون الشدة الشاردية  $\mu$  للوسط مرتفعة، عندها يجب الأخذ بعين الاعتبار عامل الفعالية  $\gamma$  وحساب  $K_s$ .

مثال:



$$K'_s = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

$$\text{Log}K'_s = \text{Log}K_s - \text{Log}\gamma_{Ca^{2+}} - \text{Log}\gamma_{CO_3^{2-}}$$

$$\text{Log}\gamma_{Ca^{2+}} = \text{Log}\gamma_{CO_3^{2-}} = -\frac{0.51 \times (2)^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.4\sqrt{\mu}}$$

$$\text{Log}K'_s = \text{Log}K_s + \frac{4.08\sqrt{\mu}}{1 + 1.14\sqrt{\mu}}$$

$$PK'_s = PK_s - \frac{4.08\sqrt{\mu}}{1 + 1.14\sqrt{\mu}}$$

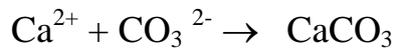
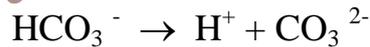
إن مفهوم الانحلالية وانتقال التوازن مهمين جداً من الناحية العملية.

بالفعل لإزالة عدد كبير من العناصر من ماء طبيعي أو ماء صرف، نلجأ إلى تحويل هذه العناصر إلى مركبات قليلة الانحلال، وجعل تفاعلات الترسيب كاملة ما أمكن .

بهذا الشكل نزيل عسرة الماء أي نزيل شوارد  $Mg^{2+}, Ca^{2+}$  بتشكيل كربونات وماءات وفوسفات قليلة الانحلال، يمكننا أيضاً إزالة عدد من المعادن الثقيلة على شكل ماءات قليلة الانحلال، من جهة أخرى غالباً تقل كمية المركبات الكيميائية خلال معالجة المياه وذلك لتشكيل رواسب محتملة. نتذكر أخيراً رغم أنه بشكل عام تزداد الانحلالية مع درجة الحرارة، هناك عدة استثناءات كحالة  $Na_2SO_4$  ، كبريتات الكالسيوم  $CaSO_4$  ( فوق  $20^\circ C$  ) والكلس المطفئ.

### ١.١.٧ مستوى الـ PH المطلوب

إن خاصية الأكلية للماء تتعلق بشدة بعدوانية هذا الماء تجاه كربونات الكالسيوم ، يمكننا إذن خفض أكلية الماء بجعله غير عدواني، ونحصل على حماية زائدة يجعل الماء قابل قليلاً لتشكيل رواسب من كربونات الكالسيوم تكون طبقة حماية رقيقة على السطح الداخلي للأنبوب. يعتبر الماء مستقر تجاه كربونات الكالسيوم عندما تكون قيمة الـ PH فيه مطابقة لـ PH التوازن ( وهو الـ PH الماء عندما يكون مشبع تماماً بكربونات الكالسيوم ). يوجد إذن توازن متزامن للتفاعلات الثلاثة التالية:



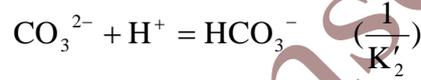
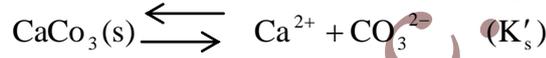
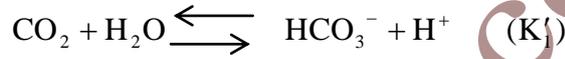
## عدوانية المياه و تشكل طبقة قشور:

أ) تعاريف :

تقول عن مياه أنه مخرش إذا مال إلى مهاجمة وأكسدة المعادن، بينما نقول بأن المياه عدواني إذا هاجم وحل الصخور الكلسية.

المياه الحامضية تهاجم الصخور الكلسية والمعادن والصخور الكربونية. تستطيع هذه المياه أيضا تحويل الفلدسبات إلى غضار وذلك بجل الصوديوم والبوتاسيوم الموجودين فيها.

تنتج الحامضية في المياه الطبيعية بشكل أساسي عن  $CO_2$  الحر، المياه العدوانية هي إذاً مياه غنية بـ  $CO_2$  ونتيجة لذلك تنتقل التوازنات التالية نحو اليمين .



هيدروجينوكربونات الكالسيوم المنحل كربونات الكالسيوم قليلة الانحلال

$$K' = \frac{[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{[CO_2]_{eq}} = \frac{K_1 \cdot K_s}{K_2}$$

تظهر المعادلة الإجمالية الأخيرة بأن وجود فائض من  $CO_2$  يحول كربونات الكالسيوم قليلة الانحلال إلى هيدروجينوكربونات الكالسيوم المنحلة.

تدعى كمية  $CO_2$  الضرورية لإبقاء التوازن الإجمالي المذكور بـ  $CO_2$  الموازن، قيمة  $CO_2$  الموازن تتبع لقلوية المياه ولعسرته الكلسية:

$$[CO_2]_{eq} = \frac{[HCO_3^-] \cdot 2 \cdot [Ca^{2+}]}{K'}$$

إذا كان  $CO_2$  الحر الموجود في المياه أعلى من  $CO_2$  الموازن، ينتقل التوازن نحو اليمين وتحدث مهاجمة لكربونات الكالسيوم الصلبة ويكون المياه عدواني، هذه غالباً حالة المياه القليلة المعدنية والقليلة القلوية ويكون فيها قيمة  $CO_2$  الموازن نسبياً ضعيفة.

وبالمقابل فإن المياه العسرة ( $[Ca^{2+}]$  عالي) والقلوية ( $[HCO_3^-]$  عالي) يجب أن تحتوي على كمية كبيرة من  $CO_2$  الحر لتبقى بحالة التوازن. وفي مثل هذا المياه إذا نقص تركيز  $CO_2$  الحر لسبب ما وأصبح أصغر من  $CO_2$  الموازن فإن التوازن ينتقل باتجاه عكسي ويصبح المياه فوق مشبع بـ  $CaCO_3$  ويحدث ترسب لكريونات الكالسيوم، ونقول بأن المياه قابل لتشكل طبقة رواسب قشرية.

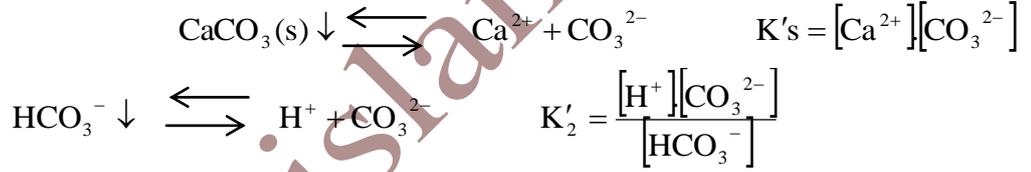


يتزجم هذا بتشكيل ترسبات في الأنابيب خاصة عند درجات الحرارة العالية، وذلك نتيجة لانخفاض المحاللية  $CO_2$  مع ارتفاع درجة الحرارة.

تتجه المحاللية  $CO_2$  نحو الصفر إذا وصل المياه لدرجة الغليان. ترتبط إذاً خاصة عدوانية أو قابلية تشكيل رواسب قشرية بالعسرة الكلزية والقلوية وبتركيز  $CO_2$  الحر (الحامضية) و بـ  $PH$  المياه. بـ  $PH$  الإشباع :

يدعى ال  $PH$  الذي يكون فيه المياه ليس فوق مشبع وليس تحت مشبع تجاه  $CaCO_3$  بـ  $PH$  الإشباع أو  $PH_s$  وعند هذه القيمة يكون الماء غير عدواني وغير قابل لتشكل راسب.

يمكن حساب  $PH_s$  انطلاقاً من ثوابت التوازن للمركبات الفحمائية (انظر الجدول ٤-٣)، حيث :



لنأخذ النسبة :  $\frac{K's}{K'_2}$

$$\frac{K's}{K'_2} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \Rightarrow [H^+]_s = \frac{K'_2}{K's} [Ca^{2+}][HCO_3^-]$$

تنتج إذاً علاقة لانجليليه:

$$PH_s = PK'_2 - PK's - \log[Ca^{2+}] - \log[HCO_3^-]$$

ويعبر عن التراكيز بوحدة مول/لتر.

تتغير قيم  $PK'$  مع درجة الحرارة ومع الشدة الشاردية للوسط. لقد اقترح لارسون LARSON علاقة فيها حدين (A) و (B) تأخذ بعين الاعتبار تأثير هذين العاملين (هنا أيضاً يمكن تقدير الشدة الأيونية انطلاقاً من المتبقي الجاف).

## صيغة لارسون LARSON

$$PHs = A + B - \log[Ca^{2+}] - \log Alc$$

يعبر في هذه العلاقة عن العسرة الكلسية والقلوية بـ ملغ/لتر مثل  $CaCO_3$ . يعطي الجدول ( ٤ - ٤ ) قيم الثابتان A ، B .

الجدول ٤-٤: قيم الثابتان A ، B في علاقة LARSON

٢٠	١٦	١٢	٨	٤	٠	درجة الحرارة °م
٢.١	٢.٢	٢.٣	٢.٤	٢.٥	٢.٦	قيمة A
١٠٠٠	٨٠٠	٤٠٠	٢٠٠	١٠٠	٥٠	المتبقي الراشح الجاف (ملغ/ل)
٩.٩	٩.٨٩	٩.٨٦	٩.٨٣	٩.٧٧	٩.٧	قيمة B

مثال :

مياه ذو  $PH = 7.8$  ، يحوي ٣٢ ملغ/لتر من  $Ca^{2+}$  ، وفيه القلوية تساوي ٩٢ ملغ/لتر مثل  $CaCO_3$  ، والمتبقي الجاف يساوي ٢٠٥ ملغ/لتر، احسب  $PH$  الإشباع لهذا المياه في درجة حرارة ١٢°م.

$$[Ca^{2+}] = 32mg/l \quad as \quad Ca^{2+} = \frac{32}{20} meq/l = \frac{32}{20} \times 50 = 80mg/l \quad as \quad CaCO_3$$

٤-٤ نجد من أجل درجة حرارة ١٢ مئوية تكون قيمة  $A=2.3$  ومن أجل متبق جاف ١٠٥ ملغ/لتر ، تكون قيمة  $B=9.83$

$$PHs = A + B - \log[Ca^{2+}] - \log Alc$$

$$PHs = 2.3 + 9.83 - \log 80 - \log 92 = 8.3$$

لتحديد قيمة  $PHs$  يمكننا أيضاً استخدام الجدول البياني (نوموغرام) المعد من قبل الباحث HOOVER-RTEHL والمستند إلى علاقة لانجيليه (انظر الشكل VI من الملحق II).

قاعدة عامة : يقع  $PH$  الإشباع بين ٧.٥ و ٩ حسب درجة معدنية المياه.

حتى نقرر هل المياه عدواني أو قابل لتشكيل راسب، يجب مقارنة PH الحالي لهذا المياه مع PH الإشباع.

– إذا كان  $PH < PH_s$  كان المياه حامضي وتحت مشبع تجاه  $CaCO_3$ ، وبالتالي يعدّ المياه عدواني.

إذا كان  $PH > PH_s$  فإن المياه لا يحوي كفاية من  $CO_2$  فهو فوق مشبع تجاه  $CaCO_3$ ، أي إنه قابل لتشكيل راسب.

إذا كان  $PH = PH_s$  يكون المياه بحالة توازن.

يستخدم غالباً معامل لانجلييه I، حيث  $I = PH - PH_s$

– إذا كان  $I < 0$  يكون المياه عدواني بينما إذا كان  $I > 0$  يكون المياه قابل لتشكيل راسب. لنحسب

معامل لانجلييه للمثال السابق حيث PH المياه في درجة ٢٠ م° يساوي 7.8.

$$I = PH - PH_s = 7.8 - 8.3 = - 0.5$$

أي  $I < 0$  والمياه عدواني تجاه  $CaCO_3$ .

(ح) PH التوازن : اختبار المرمر

يمكننا محاولة قياس ال PH التوازن لمياه بإضافة كمية كبيرة من  $CaCO_3$  (بودرة أو على شكل مرمر مكسر) إلى كمية المياه تنتظر حتى الوصول للتوازن ونقيس  $PH_s$  للمحلول المشبع. تتطلب هذه التجربة التي تدعى باختبار المرمر زمن تماس كافي للوصول إلى التوازن إذا أجريت التجربة بالهواء الحر ويحصل خطأ نتيجة لوجود  $CO_2$  في الهواء والذي بإمكانه أن ينحل في المحلول ليشوش التوازن.

على كل الأحوال فإن  $PH_s$  لتوازن المياه المحدد بالتجربة يختلف بشكل عام عن  $PH_s$  الإشباع بالفعل تتغير معدنية العينة خلال التجربة (كمثال إذا كان المياه عدواني يحدث حل  $CaCO_3$

كما أننا نحسب  $PH_s$  الإشباع بالأخذ بعين الاعتبار العسرة والقلوية البدائية للعينة ويمكننا أيضا قياس قلوية العينة قبل وبعد اختبار المرمر يسمح هذا حين المعالجة بتقدير كمية المركبات اللازم إضافتها لإيصال المياه إلى التوازن الكلس كربوني .

ء) نتائج عدوانية المياه أو قابليته لتشكيل رواسب:

تتأثر المياه العدوانية كربونات الكالسيوم الداخلة في تركيب الأنابيب وبإمكانها الإضرار بشدة بشبكة التوزيع العامة للمياه. بالفعل لحماية الأنابيب المعدنية من التخريش يمكن اللجوء إلى طريقة تشكيل طبقة رقيقة من كربونات الكالسيوم على جدران الأنابيب المعدنية. ولتحقيق هذا يجعل المياه قابل لتشكيل رواسب قليلة خلال بعض الوقت بعد ذلك يجب الحفاظ على PH التوازن أما إذا أصبح المياه عدواني فإنه يحل طبقة الحماية.

وبما أن المياه العذوانية هي غالباً مخرشة فإن قابلية المياه للتخريش تزداد مع نقصان قيمة PH المياه. لهذه الأسباب يلزم أحياناً، وبعد معالجة المياه، رفع قيمة ال PH قبل توزيع المياه، وبشكل خاص إذا استخدمنا كبريتات الألمنيوم أو كلور الحديد كمخثرات، لأن هذه المخثرات تؤدي إلى زيادة حامضية المياه، لذلك يجب إيصال PH المياه المعالج إلى قيمة PH التوازن. تعدّ حالة مياه المراحل أكثر حديّة إذ أن هذه المياه تكون قليلة العسرة جداً، يجب إذاً رفع PH المياه المعد لتغذية المراحل إلى قيمة فوق ٩.٥، وإزالة الأكسجين المنحل من المياه. تسبب المياه القابلة لتشكيل رواسب عقبات كبيرة مثل إنقاص القطر الفعال للأنايب، وقد يصل الأمر لدرجة الانسجام الكامل للأنايب.

#### هـ) التصحيح المثالي لل PH

لتصحيح مياه عذواني نلجأ بشكل عام إلى إضافة مادة قلوية مثل الكلس المطفأ أو الصودا أو الصودا الكاوية.

ولتصحيح ماء قابل لتشكيل رواسب، نخنق فيه غاز ثاني أكسيد الكربون، أو حمض قوي ممدد. و يجب أن تحدد كمية المركبات المطلوب إضافتها بتجارب متتابعة بين كل تجربتين بحساب الإشباع الجديد. وبالفعل مع الإضافة يتغير محتوى المياه (تركيز الكالسيوم، القلوية، الشدة الشاردية)، وإن الإضافة البسيطة لمركب كيميائي مصحح تؤدي إلى تغير PH الإشباع أو PH التوازن. تنجز التجارب بشكل عام في المخبر على عينات من المياه المراد تصحيحه بحجم ٥٠٠ مل، نضيف إلى هذه العينات كميات متزايدة ومعلومة من المركبات المصححة، وفي كل حالة بعد حل المركب المضاف، نقيس ال PH ونحدد التوازن بواسطة اختبار المرمر (أو تنجز كل التحديدات اللازمة لحساب PHs). نحدد عندها بيانياً الكمية المطلوبة للمركب المصحح، وكذلك ال PH النهائي للمياه المصحح ( انظر الشكل ٤-٨).

الشكل ٤-٨: تحديد التصحيح المثالي للأس الهيدروجيني لمياه.

### ١.٧ رفع قيمة الـ PH ومقاومة التآكل

إن معالجة الماء بمروب كبريتات الألمنيوم تؤدي الى خفض PH الماء ، غالباً يصبح الـ PH أدنى من 6.5 وقد يصبح الماء أكال تجاه أنابيب الفولاذ والفونت، ويؤدي لتشكيل درنات صدأ ، تضايق في مقطع الأنبوب، وأحياناً ثقب الأنبوب.

كما أن الماء الحامضي يهاجم التوتياء (أي الفولاذ المغلفن) والنحاس الأصفر. كما أن الماء الحامضي عدواني يهاجم كربونات الكالسيوم فيحلها مسيئاً إلى الأنابيب والمنشآت البيتونية. وبالتالي ينبغي رفع قيمة PH الماء بعد التخثير ، ننخر هذه العملية بشكل أفضل بعد التطهير.

### مواد تصحيح نوعية الماء ورفع الأس الهيدروجيني

تذكر من أهم المواد المستخدمة لرفع PH ماء ، الكلس ، كربونات الصوديوم ، الصودا الكاوية ونلجأ أحياناً الى بيكربونات الصوديوم (الجدول ٤ . ٢) .

من المفضل إضافة المادة المصححة للـ PH بعد الكلورة النهائية للماء .

## ١ - الكلس

إن إضافة الكلس لرفع PH الماء أكثر شيوعاً من باقي المواد بسبب رخص ثمنه الكلس الحي CaO يمكن استخدامه في منشآت معالجة المياه الكبيرة حيث استخدامه يتطلب في البداية إطفاءه ، اي حلمهة ، وهي عملياً مكلفة تتطلب جهاز إضافي ، وهذه العملية قد تظهر بعد الخطورة حيث يتم الإطفاء بدرجة حرارة ٧٠ م .

استخدام الكلس المطفىء  $Ca(OH)_2$  أبسط ويتم بوساطة معايير جاف . يحضر هكذا لبن الكلس، الذي هو خليط من الكلس المنحل والكلس المعلق حيث التركيز الكلي للكلس من ٥٠ الى ٦٠ غرام / الليتر . ويحقن لبن الكلس بعد ذلك في الماء المعد لرفع ال PH بين الشكل ٣ . ٤ المكونات الأساسية لمعايير جاف .

الشكل (٤ - ٣): مكونات معايير جاف.

شمل المعايير صومعة (٣) ، قادوس (٤) ، يرعى معايرة ذو حركة متناوبة وقابلة للضبط (٥) حوض الإنحلال (١) ، وحاقن موجه (٦) بوساطة تيار الماء المعالج ، الحاقن لبن الكلس إلى نقطة الحقن.

ينبغي خض المعلق بقوة ضمن الحوض لتجنب ترسب معلق الكلس .

كما أن إنحلالية الكلس المطفىء في الماء تتناسب عكساً مع درجة الحرارة لذلك يفضل استخدام ماء بارد.

يصاحب استخدام الكلس عقبه تتمثل بتغطية داخل الأنبوب الموصل الى نقطة الحقن بطبقة قشور، وينتج عن ذلك نقصان في مقطع الأنبوب.

ويلزم بالتالي إجراء إزالة دورية لطبقة التغطية الناتجة عن ترسبات الكلس المطفى  $\text{Ca(OH)}_2$  وعن ترسيب كربونات الكالسيوم المتشكلة نتيجة لتفاعل المكلس المطفىء مع أيونات البيكربونات الموجودة في الماء المستخدم لتشكيل لبن الكلس :

لذلك يفضل وضع المعايير أقرب مايمكن من نقطة الحقن وحتى إلغاء انبوب إيصال لبن الكلس. إن نقل الكلس ليس بدون خطورة، بسبب قلويته العالية، وينبغي الوقاية من غبار الكلس بارتداء الالبسة المناسبة والنظارات ، ويتم التخلص من غبار الكلس المتوضع على الأرضيات بإجراء غسيل بماء كثير .

إن الغرام الواحد من الكلس المطفىء يزيل 1.67 غرام من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  العدواني فالكلس أكثر فعالية من كربونات الصوديوم التي يزيل الغرام الواحد منها فقط 0.58 غرام  $\text{H}_2\text{CO}_3$  عدواني حسب التفاعلين التاليين :

## ٢ - كربونات الصوديوم

تضاف كربونات الصوديوم  $\text{NaCO}_3$  إلى الماء ذي عسرة المعتدلة وعندما لايراد زيادة عسرة الماء أكثر من ذلك، حيث أن إضافة الكلس ستترافق بزيادة عسرة الماء. نستخدم معايير جاف لإضافة كربونات الصوديوم ، ثم كربونات الصوديوم أعلى من الكلس إضافة الى أن وحدة الكتلة منه أقل فعالية في إزالة  $\text{H}_2\text{CO}_3$  العدواني مقارنة مع إضافة الكلس. تنحل كربونات الصوديوم ببطء

وينبغي أن تزود المعايير الجافة بحوض إنحلال لكاربونات الصوديوم يحقق زمن مكوث حوالي ٢٠ دقيقة، ويشكل المحلول بتركيز ٦٠ غ/ل .

يمكن زيادة إنحلالية كربونات الصوديوم حتى ٤٥٠ غ / ل عندما ترفع درجة الحرارة الى ٣٥ م أما إذ زادت درجة الحرارة على ذلك فتعود لتتناقص الإنحلالية.

ينبغي أن تخزن أكياس كربونات الصوديوم في مكان خالي من الرطوبة الزائدة لأنها تمتص بخار الماء و  $CO_2$  الهواء المحيط لتشكيل كعكة صلبة مكونة من  $Na_2CO_3 \cdot NaH_2O_3 \cdot 2H_2O$  كما يجب أن لا تزيد فترة تخزين كربونات الصوديوم على ٢ شهر .

كربونات الصوديوم عالية القلوية وغبارية لذلك ينبغي الوقاية من غبارها .

### ٣ - الصودا الكاوية

يفضل أيضاً إضافة الصودا الكاوية  $NaOH$  لرفع  $PH$  ماء عسر أو معتدل العسرة . نستطيع الحصول على الصودا الكاوية بالحالة الصلبة ، ويمكن حلها في الموقع ، لكن هذه العملية تتطلب أجهزة خاصة وتظهر بعض الخطورة بسبب الحرارة العالية المنطلقة من حلمهة المادة. لذلك يفضل في محطات معالجة المياه الصغيرة استخدام محلول مركز من الصودا الكاوية حيث يضاف بوساطة مضخة معايرة محلول. الصودا الكاوية عالية القلوية فنقلها يتطلب إرتداء ألبسة مناسبة وقفازات ونظارات حماية .

مثال :

مياه عدواني فيه  $PH = 6.7$  و  $PHs = 8.1$ ، المطلوب تحديد كمية الكلس المطلق المطلوب إضافتها لتصحيح نوعية المياه من ناحية التوازن الكلس كربوني، وماهي قيمة  $PH$  التوازن بعد التصحيح.

الحل:

إذا أضفنا إلى المياه ١٠ ملغ/لتر من الكلس يصبح ال  $PH$  الجديد

$$PH = 7.2 \text{ و } PHs = 7.8$$

أما إذا أضفنا ٢٠ ملغ/لتر من الكلس نجد:

PHs = 7.4 و PH = 7.9

PH-PHs	PHs	PH	تركيز المركب المصحح
١.٤-	٨.١	٦.٧	٠
٠.٦-	٧.٨	٧.٢	١٠
٠.٥	٩.٤	٧.٩	٢٠

بالاعتماد على الشكل (٤-٨) (١) أو (٢) نجد  
تركيز المركب المصحح اللازم = ١٦ ملغ/لتر، و PH النهائي عند التوازن = ٧.٦.

www.islamsc.com

#### ٤ . ٢ الامتزاز على الفحم الفعال

الإمتزاز هو عملية إزالة مواد من مائع بواسطة أجسام صلبة فعندما يغمر جسم صلب ضمن سائل يحتوي على مواد منحلّة نلاحظ عند بعض الظروف أن تركيب الكيميائي للسائل يتغير بجوار سطح الجسم الصلب، كأنه حصل تثبيت لبعض المواد المنحلّة على الجسم الصلب .

يتعلق هذا الالتصاق للمادة الممتزة على سطح الجسم الصلب بجعل القوى الجزيئية الناشئة على سطح الجسم الصلب يمكن تصنيف روابط الامتزاز الى:

. روابط من نموذج فان درفالس  $van\ der\ waals$  وهي أصل الامتزاز الفيزيائي .

. روابط تكافؤ أو روابط تساهمية التي هي أصل الامتزاز الكيميائي .

تقبل النظريات الحديثة بأن نموذجي القوى يتداخلان ، وأن الأمتزاز الفيزيائي يسهل تراكم المواد القابلة للامتزاز بجوار جدران المادة المازة وبالتالي ينشط سرع التفاعل بين المواد المعدة للامتزاز والجذور الوظيفية الموجودة على سطح المادة المازة .

الامتزاز هو ظاهرة سطحية ، وقدرة الامتزاز تتعلق بالسطح النوعي وبالشكل المسامي الدقيق للمادة المازة .

يوجد عدة أجسام تتمتع بخواص طبيعية جيدة يمكن تحسينها بمعالجة مناسبة، على سبيل المثال الومينات الكالسيوم ، الرماد الحيواني ، أكاسيد معدنية كالبوكسيت وأكسيد الزركونيوم .

يمكن تنشيط هذه المواد بالتكليس أو بالمعالجة الكيميائية. كما تبين أن مركبات حلمهة المخثرات روبات المستخدمة في معالجة المياه تتمتع بقدرة امتزاز غير مهملة تجاه بعض الملوثات العضوية وخاصة الفحم الهيدروجينية.

لكن لمواجهة مشكلة ما في ماء يتطلب حلها اللجوء للإمتزاز فالتجربة بينت الأهمية العملية والأقتصادية لاستخدام الفحم الفعال .

WWW.ISLAMSC.COM

٥-٣- فلورة المياه:

تحتوي المياه الطبيعية دائماً مشتقات الفلور بكميات مختلفة: يحوي مياه البحر بين ٠.٧ و ١.٤ ملغ/لتر إلا أنه يتغير من ٠.٠١ إلى ٥ ملغ/لتر يمكن أن تحوي المياه الجوفية كميات عالية وغير مرغوبة من الفلور قد تصل إلى ١٥ ملغ/لتر ويجب تخفيض تركيز الفلور في مثل هذه المياه حتى تصبح صالحة للاستهلاك. يمكن أن يكون أصل الكلور الموجود في المياه الطبيعية أو ناتج عن النشاطات الصناعية (مثل صناعة مركبات السوبرفوسفات) ويمكن أن يكون قد أضيف إلى مياه الشرب وبالفعل لوحظ منذ حوالي قرن أن الفلور بتركيز ضعيفة (أقل من ١.٥ ملغ/لتر) يُعطي نتيجة وقائية ضد نخر الأسنان، خاصة عند الأطفال والمراهقين بتقوية ميناء الأسنان وكذلك تقوية مقاومتها لهجمات الحموض والبكتريا من جهة أخرى وإذا زاد تركيز الفلور عن ٢ ملغ/لتر فإنه سام ويُسبب داء الفلور يترجم داء فلور الأسنان المزمن بظهور أسنان تحوي بقع ومحززة، وتشير البقع البيضاء أو الصفراء إلى آفة خفيفة، أما البقعة السمراء فتدل على إصابة أكبر وتسبب أيضاً آفات عظمية.

بالفعل الفلور الممتص يثبت بشكل أساسي في الهيكل العظمي (٩٦%) وفي الأسنان (٢%) على شكل فلور أباتيت:  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ ، يزال الفائض من الفلور عن طريق البول. الفلورة الصناعية لمياه الاستهلاك يجب أن تأخذ بعين الاعتبار كل تأثيرات الفلور. يتغير الفلور المطلوب حسب كمية المياه الداخلة للمعدة، ويتغير التركيز المطلوب فعلياً منه حسب المناخ. ويجب أن لا ننسى أن المياه ليست المصدر الوحيد للفلور بالنسبة للإنسان الذي يأخذ منه عن طريق الهواء، ومعجون الأسنان، وإضافات من الفيتامينات وبعض مبيدات الطفيليات ومشتقات فلور كربونية، وعن طريق بعض الأغذية الغنية بالفلور: هذه حالة الشاي أو السمك والخضار مثل الفجل، الجزر (يحوي ٧ جزء في المليون) والشمندر (يحوي ٧٠ جزء في المليون). تطبق بعض مراكز تنقية المياه فلورة المياه بإضافة إما سيلكافلور الصوديوم  $(Na_2SiF_6)$ ، وإما فلور الصوديوم  $(NaF)$  وإما حمض هيدروفلورالسيليس  $(H_2SiF_6)$ . يجب القيام بمراقبة حازمة لتخزين مركبات الفلور، والتعامل معها ومعايرتها. لهذا تستخدم فلورة المياه قليلاً في محطات معالجة مياه الشرب بسبب ارتفاع كلفة المنشأة والعملية ذاتها.

### معايرة الفلور:

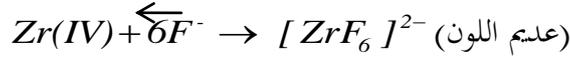
الطريقتان الأكثر استعمالاً هما قياس اللون وقياس الكمون:

أ) قياس اللون Colorometrie :

تستند المعايير لقياس الشدة الضوئية photometrie للفلور على الثبات النسبي للمعقدات المشكّلة بواسطة الزركونيوم.

- بالفعل تعطي بعض الملونات (مثل SPADNS) في وسط حامضي مع  $Zr(IV)$  معقدات ملونة أو لكر Laques (عصارة راتنجية صمغية).

- و من جهة أخرى تُعطي شوارد الفلور أيضاً مع Zr(IV) شوارد مُعقدة، هذه المعقدات أكثر ثباتاً من السابقة الذكر، وهن بدون لون:



- إذا أضفنا شوارد فلور إلى زركونيوم، يُعقد الزركونيوم أفضلياً بشوارد الفلور ويحصل إنخفاض اللون، ويكون هذا الانخفاض أعظم كلما كان تركيز شوارد الفلور أكبر. يتم معايرة مقياس الشدة الضوئية بوساطة محلول ذي تركيز معلوم من شوارد الفلور. ويعطي منحنى المعايرة الامتصاصية تبعاً للتركيز إذا المنحني هو متناقص.

لكن تتعرض هذه الطريقة إلى عدة تداخلات، (يشكل الألمنيوم والسيليسيوم والحديد معقدات مع شوارد الفلور وتخفيها)؛ الكلور المتبقي، الكبريتات، كما أن وجود اللون والعكارة يؤدي لحصول تداخلات أيضاً. لإزالة أسباب هذه الأخطاء نقوم بتقطير عينة المياه (بعد إضافة حمض ذي نقطة غليان مرتفعة). لكن التداخلات تكون أخف مع الملون SPADNS، لذلك لا حاجة لتقطير المياه، وتتابع إذاً لون العكر الأحمر المتشكل بوساطة ملون SPADNS مع أوكسي كلور الزركونيوم في وسط حمضي عند طول موجة  $\lambda = 570 \text{ nm}$ . تكون الشدة عظمى إذا كان تركيز  $[\text{F}^-]$  مساوياً للصفر، توافق الشدة الصغرى إلى استهلاك كامل للـ Zr بوساطة شوارد الفلور. حتى في هذه الحالة يبقى لون متبقي لأن SPADNS هو أيضاً ملون. ومن أجل ضبط النفوذية ١٠٠%، تُحضر محلول مرجعي يحوي نفس كمية SPADNS التي تحويها محاليل المعايرة أو العينات المراد تحديدها مواصفاتها.

### ب) قياس فرق الكمون Potentiometrie:

نصل بمقياس كمون أحدهما مرجعي ذي كمون ثابت وآخر قطب نوعي لشوارد الفلور أي حيث كمون  $E_F$  لا يتبع إلا لفعالية شوارد الفلور، يوضع القطبان في المحلول، يرتبط فرق الكمون الإجمالي  $\Delta E$  (معبّر عنه بـ mv) المسجل على مقياس الكمون مع فعالية شوارد الفلور  $\text{F}^-$  في المحلول. ففي حالة شاردة الفلور، يكون العنصر الأساسي للقطب النوعي هو بلورة فلور لانثان ( $\text{LaF}_3$ ) حيث يكون أحد وجوهه ملامس للعينة ( $[\text{F}^-]$  مجهول) ووجه آخر مغمور في محلول مرجعي (فيه  $[\text{F}^-] = 10^{-3} \text{ مول/لتر}$ ) موجود داخل القطب.

يتناسب الكمون المأخوذ من قبل القطب حسب علاقة نرنست NERNST مع لوغاريتم الفعالية  $|F^-|$ :

$$E_F = E_F^0 = -\frac{RT}{nF} \ln(F^-) \Rightarrow \Delta E = f [\ln|F^-|]$$

ميل مستقيم المعايرة (S) الذي يعطيه فرق الكمون الإجمالي تبعاً لـ  $\log[F^-]$  هو إذاً سالب ومساوي بالقيمة المطلقة لعامل نرنست:

$$\frac{2.30RT}{nF} = 0.058 \quad V \quad \text{عند } 25^\circ \text{م}$$

يتغير هذا العامل (وكذلك الميل) مع درجة الحرارة.

عند  $0^\circ \text{م}$ ، تكون قيمته  $S=54 \text{ mv}$ ، وفي  $25^\circ \text{م}$  تكون قيمته  $S=58 \text{ mv}$ ، أما في  $40^\circ \text{م}$  تكون قيمته  $S=62 \text{ mv}$ .

إذاً يجب معايرة مقياس الكمون بوساطة محاليل ذات تراكيز معلومة من  $F^-$ ، ويفضل رسم منحنى المعايرة، على ورقة نصف لوغاريتمية، والحفاظ على درجة حرارة ثابتة.

تزال التداخلات القابلة لتغليب النتائج باستخدام محلول خاص : TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).

١- بالفعل يرتبط الكمون بفعالية الشوارد  $F^-$ ، تتناسب هذه الفعالية مع التركيز  $|F^-| = \gamma_F [F]$ ، ويتبع عامل الفعالية ذاته للشدة الشاردية الكلية في المحلول و لتثبيت الشدة الشاردية نضيف للعينة محلول (TISAB) ذو شدة شاردية عالية جداً بحيث تصبح مساهمة المياه المدروسة في الشدة الشاردية مهملة.

٢- تحجب شوارد الفلور بوساطة  $Al(III)$  و  $Fe(III)$  و  $Si(III)$ . يحوي محلول (TISAB) عنصر يُعقد تفضيلاً هذه الشارجبات: EDTA (أو حمض ديامين رباعي الخلات).

٣- تشترك أيضاً شوارد  $H^+$  (تحت PH: ٥) وشوارد  $OH^-$  (PH أعلى من ٨) مع شوارد الفلور، يوقي محلول TISAB إذاً عند PH: ٥.٥ .

إذاً نضيف لكل جزء من ٥٠ مل عينة (أو معيار) ٥٠ مل من محلول TISAB قبل قياس الكمون حسب المقياس الشاردي المستخدم، يمكن أن ينحرف الكمون قليلاً، نسجل القيمة المشارية تحت تأثير الحوض، ثلاث دقائق بعد غمر الأقطاب في العينة.

إن طريقة قياس الكمون هذه منتشرة حالياً في مراكز معالجة المياه لأنها جاهزة جيداً لإنجاز سلسلة قياسات.

#### ٤ . ٢ . ١ تحضير الفحم الفعال

يمكن تحضير الفحم الفعال انطلاقاً من عدة أجسام صلبة: فحم حجري، خشب، عجينة الورق، عظام، قشور جوز الهند ، ونفايات تقطير البترول .

يتضمن تحضير الفحم الفعال مرحلتين اساسيتين:

١ . الحل الحراري للمادة الأساسية: بحيث يحولها الى فحم الخشب (كربنة في وسط قليل الأكسجة وبدرجة حرارة ٥٠٠ م) .

بفضل هذه المرحلة نحصل على مادة مازة تتمتع بسطح نوعي محدود ١٠ م<sup>٢</sup> / غ .

٢ . التنشيط: ونعتمد على وسائل حرارية أو كيميائية وحرارية تستند العملية الحرارية على أكسدة بطروف معينة بدرجة حرارة حوالي ١٠٠٠ م ضمن جو ذو قدرة أكسدة .