

معالجة المياه

١- **عسرة المياه ودرجاتها** : تحوي كل أنواع المياه على مجموعة من الشوائب قد تتباين كثيراً أو قليلاً من مصدر لآخر " ومن وقت لآخر لذات المنبع عندما يكون مصدرنا بئراً "، ومهما يكن من أمر فإننا نطلق على الماء عند محتوى معين من الشوائب اسم الماء العسر ، ويتحول إلى ماء يسر بتخلصنا منها.
ويصنف الماء العسر في نوعين رئيسيين :

- عسر مؤقت : وتسببه شوارد ثاني كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم " أي أملاح حمض الكربون " .
 - عسر دائم : وتسببه الشوارد اللاكربوناتيّة كشوارد الكبريتات والكلور والسيليكات .
- وعموماً فإنه يمكننا تقسيم الماء إلى درجات عسرة رئيسة أربع كما نرى في الجدول ١ :

تصنيف المياه بحسب درجات العسرة				
التوصيف	يسر	متوسط العسرة	عسر	عسر جداً
محتوى الأملاح الذائبة " p.p.m "	≤ 100	100-200	200-500	≥ 500

أما عن الشوائب التي يحويها الماء فهي : الأملاح ، الغرويات ، المعلقات والغازات .

٢- شوائب المياه العسرة :

- ١-٢ الأملاح : وأهمها ثاني كبرونات وكبريتات وكلوريدات الكالسيوم والمغنيزيوم - كبريتات وكلور الصوديوم - السيليكا " أملاح حمض السيليس " - أملاح الحديد والألمنيوم ...
- ٢-٢ الغرويات : وهي مركبات عالية الوزن الجزيئي ، يمكننا التخلص منها عبر عمليات ترسيب ببعض الكيماويات والعوامل المخثرة والتي نجد منها :
 - شبب الألمنيوم والبولتاسيوم .
 - أملاح الحديد : كبريتات الحديد ، كلوريد الحديد .
 - كبريتات الألمنيوم .
 - بعض المركبات البوليميرية الحديثة العهد مثل المشتقات البولي كربوكسيلية السالبة الشحنة .
 - بعض المركبات الموجبة الشحنة الخاصة بمعالجة المياه والقادرة على ربط المركبات العضوية السالبة الشحنة " كالأصبغة " مثل بعض منتجات المركبات الأمينية .
- ٣-٢ المعلقات : وأهمها أملاح حمض السيليس ، وتقوم عمليات التخلص منها على أربعة مراحل :
 - التصفية : عبر مرشحات ذات أقطار فتحات مناسبة .
 - الترسيب والترفيد .
 - التفاعلات الكهربائيّة : إذ تستقطب حبيبات المرشح بعض الشوارد الموجودة بالماء .
 - التفاعلات البيولوجية : وتتضمن التخلص من الكائنات الحية التي تعمل على تغيير الخواص الطبيعية والكيماوية للماء أولاً ، والتخلص من أي آثار للزيوت والشحوم التي قد يحويها الماء ثانياً ، لأن وجود كميات صغيرة منها قد يسبب خطورة كبيرة على المراحل ذات الأنايبب .
- ٤-٢ الغازات : قد تحوي بعض المصادر المائية كما من الغازات الضارة مثل أول أكسيد الكربون CO ، كبريت الهيدروجين H_2S ، وبعض الغازات الناتجة عن تفاعلات حيوية كمركبات الأزوت ، ويتم التخلص من هذه الغازات بقرقرة غازات أخرى مثل الأكسجين والأزوت والكلور أو أول أكسيد الكلور لقتل البكتريا ولإزالة الرائحة ، ومن ثم يعرض الماء لضغطٍ منخفض في محطات خاصة للتخلص من الأكسجين والبواقي الغازية الأخرى التي تعمل على

تآكل الأنابيب داخل وخارج المراجل ، ويتم عملياً رفع درجة حرارة الماء الداخل للمراجل أولاً لطرد هذه الغازات وفق قاعدة : انخفاض نسبة الغازات المنحلة مع ارتفاع درجة الحرارة.

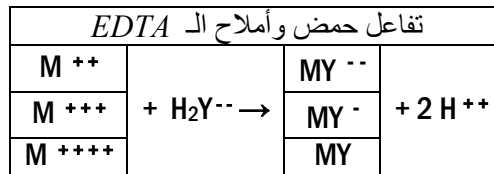
٣- قياس القساوة: تقوم عمليات معايرة درجة القساوة على زمرة خاصة من المركبات المعقدة والتي يُطلق عليها اسم مجموعة المركبات المخيلية " الشلات " والتي تحوي على أكثر من زمرة مانحة أي زمرة تحوي أزواجاً الكترونية غير متشاركة يمكنها من تشكيل روابط تساندية.

ومن أهم العوامل المخيلية المركبات الأمينية التي تُباع تحت اسم كومبلكسون أو فيرسين والتي من أهمها إيتيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل *EDTA*.

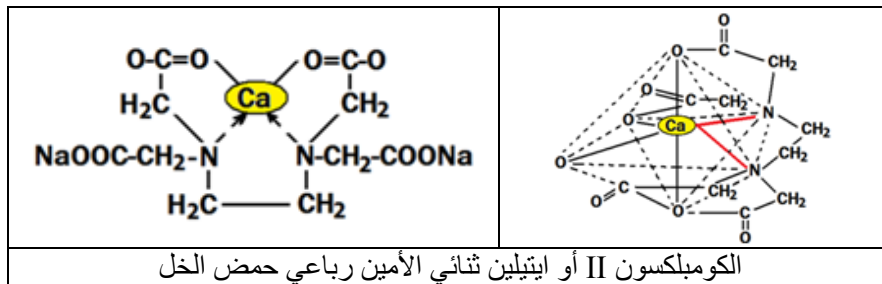


ويعد هذا المركب حمضاً ضعيفاً يتم تداوله على شكل ملحه الصوديومي ، أي كملح ضعيف رباعي الأساس ، ويمكن للحمض أن يفقد شاردتي الهيدروجين الأولى والثانية بسهولة مقارنة مع الثالثة والرابعة ، كما أن الحمض ضعيف الانحلال بعكس ملحه الصوديومي Na_4Y ، لذا فإن المعتمد في الكيمياء التحليلية عموماً هو الملح الثنائي Na_2H_2Y لأن الحمض ضعيف الانحلال والملح الرباعي شديد الحموضة.

يمكن الحصول على الملح الثنائي على درجة نقاوة عالية ، وتشكل شارسات هذا الملح معقدات ثابتة مع الشوارد المعدنية ذوات أرقام الأكسدة +2 ، +3 ، +4 ، ويكون الارتباط عموماً على أساس شارسة غرامية من الملح مع شارسة غرامية من المعدن :



ويتوقف مدى تشكل هذه المعقدات على درجة حموضة المحلول ، فقد وجد عملياً أن معقدات الشوارد الثنائية تكون ثابتة في الوسط القلوي أو الحمضي الضعيف ، وبالتالي يتوجب زيادة حموضة الوسط عند ازدياد شحنة الشارسة ، وعليه فإنه يمكن لجميع الشوارد أن ترتبط بهذا العامل المخيلي ، إذ نجده مثلاً مع شارسة الكالسيوم على الشكل :



٣-١- مراحل إجراء المعايرة :

٣-١-١- المشعرات : تُستخدم هنا عدة مشعرات ، من أهمها : الموركسيد ، أريوكروم بلاك *T* ، الكروم الحمضي الأزرق الغامق.

أ- الموركسيد $[NH_4(C_8O_6H_5N_5)H_2O]$: وهو الملح النشاردي لحمض البوربوريك ، ونجده على شكل مسحوق أحمر غامق قليل الذوبان في الماء ، محلوله بتركيز ٠.٠٥ أحمر بنفسي ، ويشكل مع شارجات الكثير من المعادن معقدات حمراء أو صفراء غير ثابتة ، وبما أن محلوله المائي غير ثابت فإننا نمزجه جافاً مع كلور الصوديوم بنسبة ١٠٠/١ ، ويُضاف من المخلوط لدورق المعايرة ٢٠-٣٠ ملغ.

ب- الأريوكروم بلاك *T* : وهو صباغ حمضي من مجموعة أصبغة الأزو ، ويلعب دور المشعر الحمضي والقلوي ، إذ ينقلب عند حموضة ٦.٣ من أحمر إلى أزرق ، وعند حموضة ١١.٥ من الأزرق إلى البرتقالي ، لونه كمشعر أزرق أما معقداته فحمراء اللون ، يذوب في الغول مشكلاً محلولاً ضعيف الثبات ، لذا فإنه يُحضر عملياً على شكل مخلوط جاف مع كلور الصوديوم بنسبة ٢٠٠/١ ، ويقوم بعمله كمشعر على أساس أن معقده مع المغنيزيوم أحمر أرجواني اللون ، وبإضافة زيادة من الفرسين تتحد هذه الزيادة مع المغنيزيوم مما يحرر الصباغ العضوي الذي يتميز بلون أزرق سماوي ، فإثناء المعايرة وبإضافة الفرسين يجري التفاعل :



ويبدأ الفرسين بوصوله لنقطة التعادل بتخليص المشعر من شوارد المغنيزيوم ليحرره للونه الأزرق السماوي :



حيث Z^{--} شارسة المشعر ، وقد وجد أن أفضل الشروط للمعايرة عند $pH: 10$ ، لذا فإننا نلجأ لاستخدام محلول موقى من النشادر وكلور النشادر عند إجراء المعايرة.

جـ : الكروم الحمضي الأزرق الغامق ($C_{16}H_{10}O_9N_2S_2NH_2$) : صباغ عضوي يشبه الأريوكروم إلا أنه أكثر حساسية منه ، يذوب جيداً في الغول وبشكل محدود في الماء ، ولا يتم تحضير خليط جاف منه لثبات محاليله المائية. ٣-١-٢- خطوات العمل :

أ- تحضير محلول ٠.٠١ جزيئي من H_2YNa_2 : يوجد هذا الملح متبلوراً مع جزيئتي ماء ، أي أن وزنه الجزيئي ٣٧٢.١ ، يُسخن مقدار منه حتى ٨٠ °م للتخلص من الرطوبة ، ومن ثم يوزن ٣.٧٣ غرام بدقة وتحل في ليتر من الماء المقطر ، ويمكننا التأكد من صحة عياره بمحلول ٠.٠١ جزيئي من شاردة الكالسيوم والمغنيزيوم.

ب- تحضير المشعر : يمزج ٥٠٠ مل من المشعر الصلب مع ٥٠ غرام من مسحوق كلور الصوديوم النقي ونتابع المزج حتى التمام.

ج- تحضير المحلول الموقى ذي $pH: 10$: يمدد ٥٨ سم^٣ من النشادر الكثيف مع ٢ غرام من كلور النشادر بالماء المقطر حتى يصبح الحجم الكلي ١٠٠ سم^٣.

د- إجراء المعايرة : يؤخذ ١٠٠ سم^٣ من الماء المراد اختباره في فيول نظيف ، ويضاف له ٠.٥ سم^٣ من حمض كلور الماء الممدد و ٥ سم^٣ من المحلول الموقى ونثره مشعر صغيرة بحجم رأس الدبوس فيتلون الماء بلون زهر إلى خمري الذي هو لون المشعر مع المغنيزيوم ، ثم نبدأ بإضافة محلول ٠.٠١ جزيئي من محلول الفيرسين حتى انقلاب اللون إلى الأزرق واختفاء اللون الزهري تماماً.

٣-١-٣- حساب القساوة : بما أن تراكيز الأملاح لا تزيد عادة عن ٠.٠١ نظامي فقد وجد أنه من الأنسب الاعتماد على سلم وحدات صغيرة للتعبير عن درجة القساوة.

فبما أن نظامية المحلول تعبر عن عدد المكافئات في اللتر لذا تستعمل وحدات الملي مكافىء/ليتر ، وهكذا فإن المحلول ٠.٠١ نظامي يعادل ١٠ ميلي مكافىء/ليتر.

ونجد أيضاً واحدة الجزء من المليون " ج.م.م $p.p.m$ " ، والتي تعني أن الماء ذي العيار ١ ميلي مكافىء يحوي ١٠٠٠/٥٠ غرام من كربونات الكالسيوم/ليتر ، أي أنه يوجد ٥٠ ملغ في ١٠٠٠ غ ماء تقريباً أي $50 p.p.m$ باعتبار أن الوزن الجزيئي لكربونات الكالسيوم يساوي ١٠٠ ، وأخيراً نجد الوحدة الفرنسية : فعندما نجد ١٠^{-٤} شاردة غرامية من شوارد الكالسيوم في اللتر نقول أن درجة قساوته ١ درجة فرنسية ، وبالتالي فإننا عندما نعاير مقدار ١٠٠ سم^٣ من الماء بمحلول الفرسين ٠.٠١ جزيئي فإن عدد السم^٣ اللازمة للمعايرة يساوي درجة القساوة الفرنسية ، أي أن :

$$M_1V_1 = M_2V_2 : \text{Versen } 0.01 M \rightarrow 100 \times M_1 = 0.01 A \rightarrow (0.01/100) A = 10^{-4} A$$

حيث : 10^{-4} = الدرجة الفرنسية ، A : عدد المليمترات المستعملة ، M_1 : التركيز الجزيئي لشوارد Ca^{++} & Mg^{++}

ملاحظة هامة : إذا كان محتوى الماء من شاردة المغنيزيوم ضعيفاً فإن تغير اللون قد لا يكون واضحاً ، لذا فإننا نقوم بإضافة ١ غرام من كلور المغنيزيوم سداسي الماء $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ لمحلول الفرسين عند تحضيره ، ونعاير بمحلول ٠.٠١ جزيئي من شاردة الكالسيوم أو المغنيزيوم ، أي المعايرة بالطريقة غير المباشرة ، ونرى في الجدول ٢ درجات القساوة منسوبة لبعضها البعض .

الجدول ٢

جدول تحويل درجات القساوة						
الوحدة	ميلي مكافىء	درجة فرنسية	درجة انكليزية	درجة أمريكية	درجة ألمانية	ج.م.م
ميلي مكافىء	1	5	3.5	2.9	2.8	50
درجة فرنسية	0.2	1	0.7	0.58	0.56	10
درجة انكليزية	0.286	1.43	1	0.83	0.8	14.3
درجة أمريكية	0.31	1.72	1.2	1	0.96	17.2
درجة ألمانية	0.358	1.79	1.25	1.04	1	17.9
ج.م.م	0.02	0.1	0.07	0.058	0.56	1
أصل الواحدات وتفسيرها						
		$1 \text{ m.g CaCO}_3 \text{ in } 1.0 \text{ lit water}$			$1 p.p.m$	
		$10 \text{ m.g CaO in } 1.0 \text{ lit water}$			$d.H$	
		$10 \text{ m.g CaCO}_3 \text{ in } 0.7 \text{ lit water}$			1 Clark	
		$10 \text{ m.g CaCO}_3 \text{ in } 1.0 \text{ lit water}$			$1 f. H$	

جدول التحويل عن BASF				
	1 p.p.m (USA)	D	GB	F
1 p.p.m (USA)	1.0	0.056	0.07	0.1
D	17.9	1.0	1.25	1.79
GB	14.3	0.8	1.0	1.43
F	10.0	0.56	0.7	1.0

تحديد القساوة الكلية بالطريقة ٢ : " عن مقرر الصناعات الكيماوية اللاعضوية ٢ ، القسم العملي : د. وتي ، د. حوالة ، أ. أدنا "

يؤخذ في بيشر ١٠٠ مل من الماء المراد اختباره ويضاف لها ٣ مل من المحلول الموقى " ٥٤ غ كلور النشادر مع ٣٥٠ مل ماءات نشادر مركزة ويتم الحجم إلى لتر بالماء المقطر " ، ثم يُضاف حوالي ٠.٤ غ من مزيج الأربوكروم الأسود T مع كلوريد الصوديوم فيظهر اللون الخمرى ، نعاير بمحلول الكومبلكسون (EDTA : 0.01 M) حتى انقلاب اللون إلى الأزرق ، فيكون حجم محلول الكومبلكسون اللازم للمعايرة مساوياً قيمة القساوة الكلية مقدرةً بالدرجة الفرنسية.

اختبارات تحديد فعالية عوامل التحلية على شوارد الكالسيوم والحديد الثلاثي بطريقة شركة " Pulcra "

أولاً : شوارد الكالسيوم

١- المبدأ : يضاف محلول شوارد كلور الكالسيوم لكاربونات الصوديوم في الماء عند $pH: 10-11$ ليتشكل مباشرةً راسب من كربونات الكالسيوم ، ويمكننا تجنب هذا الترسب بإضافة كمية صغيرة " ١-٥ غ/ل " من عامل يستطيع تشكيل معقد ذواب مع الكالسيوم مثل مجموعات : البولي كربوكسيليك أسيد ، البولي أكريلات ، البولي فوسفونات ، ويتم إجراء الاختبار بدرجتي حرارة الغرفة والغليان " ٩٨ م° "

٢- الكيماويات والتجهيزات : محلول كلور الكالسيوم : ٠.٢٥ جزيء غرامي / لتر ، أي : $36.8g CaCl_2 \cdot 2H_2O / 1000$ ، محلول كاربونات الصوديوم في الماء : ٢% ، محلول ماءات الصوديوم : بحدود ٨٠ غرام / ١٠٠٠ مل . مقياس حموضة كهربائي : *Electric pH meter* ، محرك مغناطيسي ، بيشر سعة ٢٥٠ مل ، مكثف ارتدادي .

٣- طريقة العمل بدرجة حرارة الغرفة :

- نمدد ١ غرام من عامل التحلية المراد اختباره في ٨٠ مل ماء مقطر .
- نضبط درجة الحموضة عند ١٠-١١ بإضافة بضع مليمترات من محلول ماءات الصوديوم ٢ نظامي .
- نضيف ١٠ مل من محلول كاربونات الصوديوم ٢% .
- نضيف شيئاً فشيئاً من محلول كلور الكالسيوم ٠.٢٥ جزيئي حتى يثبت العكر ، نضيف بعدها وبيطئ من محلول ماءات الصوديوم ٢ جزيئي لضبط حموضة المحلول عند $pH: 10-11$.
- نسجل مقدار ما يلزم .

٤- الاختبار عند درجة حرارة الغليان " ٩٨ م° " :

- نتبع نفس الطريقة بإضافة كميات بسيطة من محلول كلور الكالسيوم (بحدود ١-٣ مل) .
- نسخن المحلول الرائق لمدة ساعة تحت المكثف الارتدادي ، فإن لم يتعكر نعيد عملية الغلي بإضافة كمية جديدة من محلول كلور الكالسيوم .

٥- الحسابات :

القدرة على ربط شوارد الكالسيوم لكل غرام عامل تحلية تساوي = عدد ميلي لترات محلول كلور الكالسيوم اللازمة $\times 10.03$

مثال على الاستهلاك :

٨.٥ مل محلول كلور الكالسيوم عند الدرجة ٢٠ م° = $10.03 \times 8.5 = 85.26$ ميليغرام شوارد كالسيوم لكل غرام عامل تحلية

٧.١ مل محلول كلور الكالسيوم عند الدرجة ٩٨ م° = $10.03 \times 7.1 = 71.21$ ميليغرام شوارد كالسيوم لكل غرام عامل تحلية

ثانياً : شوارد الحديد الثلاثي

١- المبدأ : تُضاف كمية من محلول كلور الحديد لمحلول عامل التحلية في الماء عند درجة حموضة $pH: 10-11$ ، فإن كانت ساعة ربط عامل التحلية دون ما يلزم ظهر راسب بني من ماءات الحديد ، وهذا الاختبار ضروري للثبوت من هذه النقطة ، ويتم هذا الاختبار أيضاً عند درجتي حرارة الغرفة والغليان .

٢- الكيماويات والتجهيزات : محلول كلور الحديد ٠.٢٥ جزيئي/لتر أي ٦٧.٥٨ غرام كلور حديد سداسي الماء $FeCl_3 \cdot 6H_2O / 1000$ mls ، محلول ماءات الصوديوم ٣٨ درجة بومييه (يساوي ٤٤٥ غرام ماءات صوديوم/١٠٠٠ مل من المحلول الناتج = ٣٢٨ غرام ماءات صوديوم / ١٠٠٠ غرام من هذا المحلول) ، مقياس حموضة *ELCTRIC pH METER* ، محرك مغناطيسي ، بيشر ١٠٠٠ مل ، مكثف ارتدادي .

٣- طريقة العمل عند درجة حرارة الغرفة :

- نمدد ٠.٨ غرام من عامل التحلية المراد اختباره في ٧٥٠ مل ماء مقطر.
- نضبط درجة حموضة المحلول عند ١٠-١١ بإضافة بضع ميلي لترات من محلول ماءات الصوديوم .
- نضيف محلول كلور الحديد في البيشر شيئاً فشيئاً حتى ظهور العكر الناتج عن تشكل ماءات الحديد مع المحافظة على درجة الحموضة ١٠-١١ بإضافة محلول ماءات الصوديوم ، وندون رقم الاستهلاك .
- للتأكد من رقم الاستهلاك هذا نكرر التجربة ثلاث مرات بإضافة ٦،٤،٢ مل من محلول كلور الحديد .
- نجمع بعد ثلاث ساعات الرواسب المتشكلة في البيشر ، ولتحديد رقم الاستهلاك الدقيق نطرح ٢ مل من مجموع الرواسب البنية اللون على الزجاج.

٤- طريقة العمل عند درجة حرارة الغليان " ٩٨ م° " : نتبع نفس الطريقة ولكن باستخدام كميات صغيرة من محلول كلور الحديد (٦،٤،٢ مل) .

بعد إضافة محلول كلور الحديد ، نسخن ١٠٠ مل من هذا المحلول الرائق تسخيناً مباشراً لمدة ساعة كاملة ، ونراقب بصورة مستمرة ومع ارتفاع درجة الحرارة مدى تشكل الرواسب البنية في البيشر والمكونة من كلور الحديد ، نطرح ٢ مل من ناتج رواسب التجربة فنحصل على رقم الاستهلاك الحقيقي .

٥- الحسابات :

القدرة على ربط شوارد الحديد لكل غرام عامل تحلية = عدد ميلي لترات محلول كلور الحديد 13.6×0.8 .

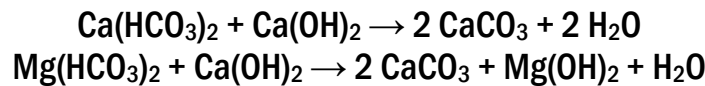
مثال على الاستهلاك :

٢٨ مل محلول كلور الحديد عند ٢٠ م° = $0.8 / 13.6 \times 28 = 1.6$ ميليغرام شوارد حديد ثلاثي لكل غرام واحد من عامل التحلية

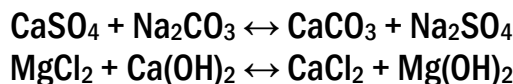
٢٢ مل محلول كلور الحديد عند ٩٨ م° = $0.8 / 13.6 \times 22 = 1.2$ ميليغرام شوارد حديد ثلاثي لكل غرام واحد من عامل التحلية

٤- عمليات التحلية ومبادئها : تعني عملية التحلية *Sequestering* ربط أو حجز أو عزل شاردة معدنية لمنعها من الترسيب ، ونجد طرقاً ثلاث لمعالجة عسرة المياه : طريقة الكلس والصودا ، طريقة التبادل الشاردي ، طريقة المعالجة بالكيماويات ، وسنعرض لكلٍ منها.

٤-١- طريقة الكلس والصودا : حيث يُضاف الكلس المطفأ " ماءات الكالسيوم $Ca(OH)_2$ " مع كربونات الصوديوم إلى الماء فنترسب شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم المسببة للعسر المؤقت الناشئ عن وجود البيكربونات ، وكذلك أملاح كبريتات الكالسيوم وكلور المغنيزيوم بحسب المعادلات التالية للعسر المؤقت :

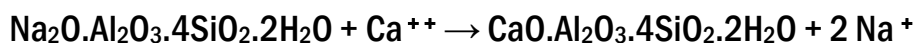


ولكون كربونات الكالسيوم أقل انحلالاً من كربونات المغنيزيوم فإن كربونات الكالسيوم هي التي تترسب أولاً . أما معادلات العسر الدائم فتتم بتحول كلور الكالسيوم إلى كربونات الكالسيوم بفعل كربونات الصوديوم ما يؤدي لترسيبها وفصلها :

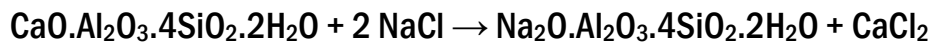


وهكذا نجد أنه من الممكن التخلص من العسر المؤقت والعسر الدائم بإضافة ما يلزم من الكلس المطفأ وكربونات الصوديوم ، وقد تضاف أحياناً سيليكات الصوديوم لتساعد على تجلط الراسب *Coagulating the precipitate* ، وتتم هذه العملية في صهاريج خاصة بعد إتمام عملية الترسيب ، وتعتمد الكمية اللازمة من الكلس المطفأ والصودا آش على درجة عسرة المياه ، وغالباً ما تؤدي هذه الطريقة بنا إلى ماء درجة عسرته بحدود ٨ ج.م.م.

٤-٢- طريقة التبادل الشاردي : يُمرر الماء العسر الحاوي شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم على مركبات تسمى الزيوليت مثل مادة الأنالسيت ليتم استبدالهما بشوارد أخرى كالصوديوم مانعة حدوث عمليات الترسيب :

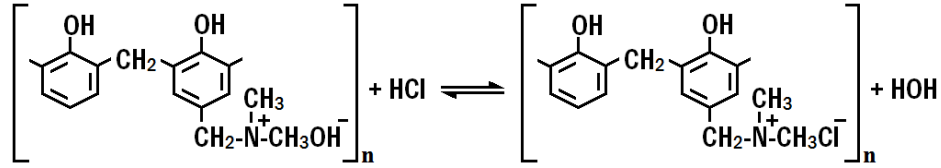


وتؤمن هذه الطريقة حصولنا على مياه بدرجة قساوة الصفر ، ليبدأ الزيوليت بالتخامد فنعود لتنتشيطه بملح الطعام ليعود إلى أصله من جديد :



٤-٢-١- الراتنجات الحديثة : تدخل الأمينات الثنائية العطرية والأمينو- فينولات والأمينات ، كالفينول في تفاعل تكاثف متعدد مع الفورم ألدهيد بسهولة ، وباعتماد نسب تفاعل ودرجة حموضة معينتين نحصل على بوليميرات عالية الوزن

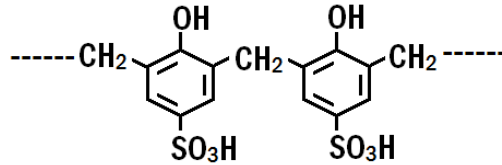
الجزئي وذات تركيب فراغي شبكي ، ويكون لهذه البوليميرات شكل حبات الزجاج الأسود أو البني القاتم ، وغير ذوابة بالماء أو بالمذيبات الأخرى ، كما أنها تنتفخ بالماء وبالمحاليل الملحية والحموض .
ونظراً لاحتواء هذه المركبات على مجموعتي $-NH-$ و $-NH_2$ القطبيتين وذوات الخواص القلوية فإنهما يشكلان عند انتفاخهما بالماء شاردة هيدروكسيل $-OH$ وشاردة موجبة ضخمة الجزيء وغير قابلة للذوبان ما يجعلنا نعتبرها أسساً ضعيفة ذات وزن جزئي عالي ، وأهم ما يميز هذه البوليميرات قدرتها على الدخول في تفاعل تبادل مع المحاليل الكهرلينية لتكوين أملاح وفق التفاعل التالي :



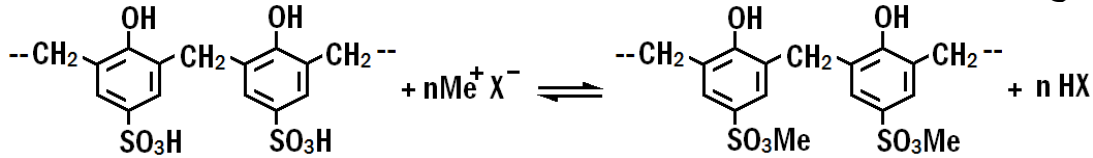
ونتيجة انتفاخ أو انتباج هذا البوليمير بتأثير المحاليل الملحية تزداد سرعة انتشار الشوارد فيه ما يرفع من سرعة التبادل الشاردي برغم عدم ذوبانه حتى يتم التبادل على كامل الوظائف القابلة للتبادل فيه " أي الوصول لحد الإشباع أو استنزاف كامل سعته " ، وإذ ذلك نعد لتجديد الرزين بمعالجته بمحاليل ملحية أو حمضية أو قلوية بحسب طبيعة وظائفة الأساسية كما هو الحال مع الأنالسيت .

ويمكن لهذا البوليمير أن يدخل بتفاعل عكسي مع المحاليل الكهرلينية ما أمكننا أن نعتمدها كمرشحات للتبادل الشاردي يمكننا معها استخلاص الشوارد من المحاليل الكهرلينية المراد معالجتها أو تنقيتها ، ولذلك أطلق عليها اسم راتنجات التبادل الشاردي . ونجد منها على سبيل المثال راتنج السلفو- بولي فينولات :

راتنج السلفو- بولي فينولات : يتم اصطناع هذا الرزين من تكاثف حمض البارا - فينول - سلفونيك مع الفورم ألدهيد :



وهي عبارة عن حموض عالية الوزن الجزئي غير ذوابة بالماء ولكنها تنتفخ فيه ، وتمتص الشوارد الموجبة من محاليل الأملاح المائية بسهولة وفق التفاعل :



ويمكننا بعد هذه المرحلة استخلاص الأملاح نقيّة بمعالجة الملح البوليميري المتشكل بالحموض ، وتسمى البوليميرات الحاوية مجموعات شاردية حمضية ، وعلى مجموعات شاردية سالبة بالأنيونينات ، ونرى في الجدول 3 بعضاً منها .

الجدول 3

الأنيونينات		الكاتيونينات	
المجموعة الوظيفية	الراتنج	المجموعة الوظيفية	الراتنج
$-NR_2$	الأمينات	$-SO_3H$	السلفونية
$-NHR$	الأمينات الثانوية	$-COOH$	الكربوكسيلية
$-NR_3OH$	مشنقات الأمونيوم الربعية	$-N(CH_3COO)_2$	الأمينو ثنائية الخلات
$-SO_2OH$	السلفونيوم	$-PO_3H_2$	الفوسفونية
تبادل الشاردة السالبة مع شارسات المحلول الملحي كالكلور أو الهيدروكسيل		$-PO_2H$	الفوسفينية
		تبادل البروتون H^+ بمعادن موجب كشوارد الصوديوم ، الكالسيوم ، المغنيزيوم ...	

٤-٢-٢- سعة تبادل الراتنج : يُعبّر عن سعة التبادل بعدد مكافئات الشوارد المطلوب عزلها أو استبدالها والتي يمكن لوحدة وزن من الراتنج أن يبادلها حتى وصوله درجة الإشباع ، وتزداد السعة باحتوائه عدداً أكبر من المجموعات الوظيفية القادرة على التبادل .

٤-٢-٣- مبادئ اختيار الراتنج : يتم اعتماد راتنج معين بعد تحديد كثافته وقدرته أو قابليته على الانتفاخ *Swelling capacity* وسعة تبادله الاحصائية والكاملة .

٤-٢-٣- تنشيط الراتنج : بعد انتشار المحلول الملحي يبدأ الراتنج بالتشرد إثر انتفاخه وبالتالي دخول عملية التبادل فيما بين شاردة هيدروجين مع شاردة صوديوم أو شاردتي هيدروجين مع شاردة كالسيوم حتى وصولنا حالة التوازن بين

الراتنج والمحلول الملحي ، وهكذا يتوقف عمل الراتنج كمبادلٍ شاردٍ ما يضطرنا لإعادة تنشيطه بمعالجته تحت ضغوطٍ متوسطةٍ بمحلول حمضي أو قلوي أو ملحي بحسب طبيعة الراتنج.

٤-٢-٣- الراتنجات المختلطة : تعتمد بعض الشركات الصانعة لتجهيزات المبادلات الشاردية لاعتماد راتنجات مختلطة ذات شحنتين " موجبة وسالبة " لتحقيق الغاية المشتركة من النوعين في آنٍ معاً ، إذ يتم التبادل هنا بالشوارد المعدنية مثل الصوديوم وشوارد الكلور أو الهيدروكسيل ... ، وعندما يجري التفاعل بكامل الشوارد الراتنجية تفقد قدرتها على التبادل ما يضطرنا لمعالجتها بمحلول كلور الصوديوم " ملح الطعام " الذي يقوم بتخليصها من كل ما تبادلت به وإعادتها لحالتها الأصل لتعود قادرةً على استخلاص الشوارد من المياه المراد معالجتها من جديد.

٤-٢-٤- مواصفات أجهزة التبادل الشاردي : يتم بناء أجهزة التبادل الشاردي عادةً وفق مجموعة مواصفات تتضمن عادة النقاط الأهم المبينة في الجدول ٤ :

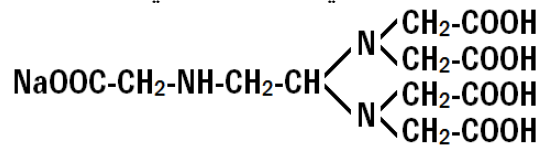
الجدول 4

مواصفات أجهزة التبادل الشاردي	
القيمة رقماً	الموصفة
	ضغط العمل أو التشغيل الأصغر : كغ / سم ^٢
	ضغط العمل أو التشغيل الأعظمي : كغ / سم ^٢
	الضغط الأعظمي الذي يحتمله الجهاز : كغ / سم ^٢
	استطاعة التحلية أو التدفق الاسمي " كمية الماء المحلى " : م ^٣ / ساعة
	التدفق الأعظمي : م ^٣ / ساعة
	دورة دارة إعادة التنشيط : م ^٣ / ساعة
	حجم الرزين المتشرد في جهاز التحلية : ليتر
	درجة حرارة التشغيل الدنيا : درجة مئوية
	درجة حرارة التشغيل العليا : درجة مئوية
	مواد بناء الجهاز : معدن غير قابل للصدأ ، بولي فينيل كلوريد PVC
	خزان الملح المقاوم لمحاليل الملح عالية التركيز : بولي إيثيلين PE
	مواد بناء الصمامات ونظام تشغيلها ومراقبة عملها : ؟
ملاحظة هامة : من الضروري حماية الرزين من التجمد لأنه يسبب تفجر الرزين بفعل تمدد الماء الممتص وبالتالي فقدانه قدرته على التبادل الشاردي والحاجة لاستبداله	

٤-٣- المعالجة بالكيماويات : هنالك الكثير من الكواشف والمركبات الكيماوية التي يمكنها ربط الشوارد المعدنية ومنعها من الترسيب ، ولكل مركبٍ منها استخدام أمثل وشروط تطبيق أفضل ، ومن أهم هذه المركبات :

٤-٣-١- الحموض الأمينية الكربوكسيلية من نمط ثنائي إيثيلين ثنائي أمين حمض الخل وأملاحها ثنائية ورباعية الصوديوم " EDTA " : والتي تتميز عن بعضها في ثباتياتها تجاه درجتي الحموضة أو القلوية كما سبق ومر معنا ، لذا نجد أن شركة OLEA s.a اعتمدت الملح رباعي الصوديوم لخاصته هذه.

٤-٣-٢- ملح خماسي الصوديوم لحمض الايثيلين ثلاثي الأمين خماسي الخلات :

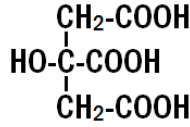


ويتميز بثباتيته العالية مع الشوارد المعدنية الثقيلة والكالسيوم ، وفعاليتها العالية في الوسط القلوي والجيدة في الحمضي ، إضافةً لثباته تجاه المؤكسدات ، ويُفضّل عن EDTA في الحالات :

- التحلية من الحديد في الوسط القلوي .
 - التحلية من الحديد والكالسيوم في الوسط المعتدل .
 - لثباته تجاه فوق الأكاسيد وفوق الأملاح أثناء عمليات التبييض .
- ٤-٣-٢- مشتقات خماسي هيدروكسي البنثان : وهي عوامل تحلية خاصة بالحديد والكالسيوم في الوسط القلوي ، إذ تستخدم عموماً في الأوساط العالية التركيز بشوارد الحديد ..
- ٤-٣-٣- الملح الصوديومي لحمض أمينو بولي ألكيل الفوسفين : ثابت جداً تجاه الحلمهة والمؤكسدات ، ويتمتع بخواص مبعثرة ومشتتة كالمركبات المخليبية " الشلات " ، ويمنع من تشكل العكر والرواسب ، ويعاكس عمليات التآكل والنخر.

٤-٣-٤- نتريلو ثلاثي حمض الخل $N(CH_2COOH)_3$: تنتج شركة BASF مادة تريلون TA وهي الملح الصوديومي ثلاثي نتريلو حمض الخل كعامل تحلية للماء ولنزع الشوارد المعدنية من المواد النسيجية يزداد فعاليةً مع ارتفاع درجات الحرارة.

٥-٣-٤- حمض الليمون : ومن أهم أملاحه ليمونات الكالسيوم القابلة للذوبان بالماء البارد أكبر منها في الماء الساخن.



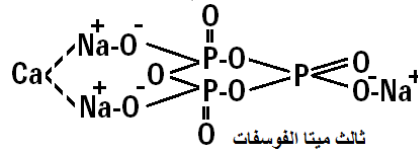
٦-٣-٤- غلوكوهبتونات الصوديوم : تنتجها شركة CEPEA على شكل سائل بني داكن كعامل تحلية من شوارد الحديد والكالسيوم في المحاليل القلوية ، وكمانع للنخر القلوي.

٧-٣-٤- مجموعة مركبات الفوسفات :

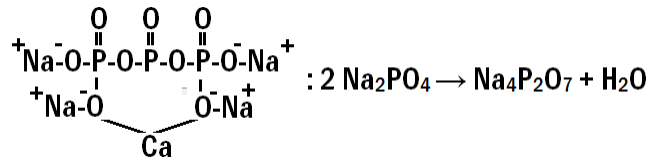
١-٧-٣-٤- أملاح الميئا فوسفات $(HPO_3)_n$: وهي أملاح حمض ميئا الفوسفور HPO_3 الذي نجده دوماً بشكله المتماثر الزجاجي الصلب .

يؤدي صهر ملح فوسفات أحادي الصوديوم وتبريده بسرعة لتشكيل ملح سداسي ميئا فوسفات الصوديوم ، وإذا ما أضيفت كمية من القلوي إلى ملح الفوسفات أحادي الصوديوم ثم صُهر المزيج وُبُرِدَ بسرعة تنتج سلسلة من الأملاح الحاوية كميات مختلفة من القلوي ، فإذا كانت نسبة Na_2O إلى P_2O_5 كنسبة ١/١.٥ ينتج الملح $Na_6P_4O_{13}$ المسمى رباعي فوسفات الصوديوم ، ومن الأملاح المعروفة تجارياً ملح الغالغون " Galgon " الذي تكون نسبة Na_2O فيه إلى P_2O_5 كنسبة ١/١ ويستعمل لمعالجة المياه .

تسبب حموضة أملاح الميئا فوسفات تخريشاً وتخريباً لمعدن المرجل ، وتتميز بتشكيلها مع الكالسيوم مركباً له من الثبات بحيث أنه حتى الأوكزالات لا يمكنها ترسيب الكالسيوم منه.



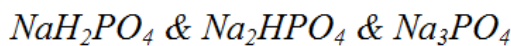
٢-٧-٣-٤- أملاح بيرو فوسفات الصوديوم $Na_4P_2O_7$ & $Na_2H_2P_2O_7$: يستعمل ملح بيرو فوسفات رباعي الصوديوم لانخفاض قلويته $pH: 10.2$ بالمقارنة مع قلوية فوسفات الصوديوم البالغة $pH: 12.1$ ، ولقدرته العالية على عزل شوارد المعادن الثقيلة :



٣-٧-٣-٤- تري بولي فوسفات الصوديوم : وتكتب صيغته العامة والمفصلة على الشكل :

تري بولي فوسفات الصوديوم	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Na}^+ \text{O}^- \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \quad \quad \\ \text{Na}^+ \text{O}^- \quad \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \quad \quad \quad \text{Ca} \end{array}$	<p>الصيغة العامة: $(\text{NaPO}_3)_x$ or $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$</p> <p>الاصطناع: $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$</p>

٤-٧-٣-٤- أملاح أورثو الفوسفات : ولها درجات ثلاث :

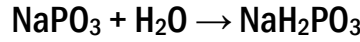


وقد بقيت هذه المادة السيدة المطلقة منذ عام ١٩٢٥ حتى ثبت تحملها في المراحل لتتسبب بترسب المعادن الثقيلة على شكل أملاح فوسفاتية من جهة ، ولظهور المركبات الأخرى التي استعرضناها سابقاً بفاعلية أكبر وقلوية أقل.

لا تنحل مركبات فوسفات الكالسيوم CaHPO_4 & $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ في الماء ، وهذا ما يدفع الصناعة لمعالجة $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ بحمض الكبريت كي تصبح حلولة عند تحضير سماد السوبر فوسفات ، وقد بينت الدراسات على أن ترتيب مركبات الفوسفات من حيث قدرتها على تشكيل المعقدات على الشكل :

متماثرات ميئا فوسفات < ثلاثي بولي فوسفات < البيرو فوسفات

وتؤدي إضافة هذه الأملاح لماء المراجل إلى إبقاء شوارد المعادن الثقيلة في المحلول خلال أنابيب التغذية ، ولكن وفي المراجل نفسها تتحلل الأورتو فوسفات وترسب المعادن الثقيلة كفسفات ، كما تنخفض القلوية بسبب تشكل الأملاح الحمضية :



يمكن تقليل فعل التخريب هذا وتشكيل طبقة ملحية باستعمال أملاح الميئا فوسفات ، وترسب كربونات الصوديوم على شكل فيلم رقيق عند احتواء الماء على ثاني كربونات الصوديوم مع انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون ، ويمكننا منع هذا الترسيب بإضافة ملح الميئا فوسفات بمعدل ٠.٥ - ٥ ج.م.م ، كما يمنع وجود أملاح الفوسفات من تخريب سطوح أنابيب المرجل الحديدية بسبب امتزاز الفوسفات أو أملاحها المعقدة على سطح المعدن أو أكسيده ، ونرى في الجدول ٥ خواص بعض أملاح الفوسفات الهامة.

الجدول ٥

مقارنة خواص بعض أملاح الفوسفات مع بعض القلويات الشهيرة					
pH محلول 10 %		P ₂ O ₅ %	نسبة P ₂ O ₅ /Na ₂ O	الملح	
حمضي	2.2	65.1	0.5	NaH ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄	أورتو الفوسفات
حمضي	4.6	59.2	1	NaH ₂ PO ₄	أورتو فوسفات الصوديوم
قلوي	8.5	50	2	Na ₂ HPO ₄	أورتو فوسفات الصوديوم
قلوي	12.1	43.3	3	Na ₃ PO ₄	ثلاثي فوسفات الصوديوم
/	-	69.6	1	NaPO ₃	أورتو فوسفات الصوديوم
قلوي	7.4	60	1.5	Na ₆ P ₄ O ₁₃	رباعي فوسفات الصوديوم
قلوي	10	57.9	1.67	Na ₅ P ₂ O ₁₀	تري بولي فوسفات الصوديوم
قلوي	10.2	53.4	2	Na ₄ P ₂ O ₇	بيرو فوسفات الصوديوم
حمضي	4.2	64	1	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	بيرو فوسفات الصوديوم
قلوي	8.3	-	-	NaHCO ₃	بيكربونات الصوديوم
قلوي	11.5	-	-	Na ₂ CO ₃	كربونات الصوديوم أو الصودا أش
قلوي	13.3	-	-	NaOH	الصود الكاوي

٥- المدخل لأنظمة عمل مراجل توليد البخار :

٥-١- مواصفات ماء التغذية : يرتبط عمر وأداء مرجل توليد البخار بنوعية أو تركيب الماء الداخل إليه والمستخدم لتوليد البخار ، إذ يمكننا أن نقدر مدى صلاحية ماء التغذية بسبعة معايير أساسية ، هي :

٥-١-١- الشفافية : وتدل على محتوى الماء من الغرويات والمعلقات وتقدر بالمليغرام/ليتر.

٥-١-٢- محتوى الرواسب الجافة " أو الصلبة " : ويعتبر من أهم المؤشرات الدالة على صلاحية الماء لتغذية مولدات البخار به ، ويتم تحديده عادةً بتبخير عينة مخبرية عند درجة ١١٠-١٢٠ °م للاستدلال على محتوى الماء من المواد الغروية والعضوية واللاعضوية الذوابة بالماء ، ويقدر بالمليغرام/الكيلو غرام ماء .

٥-١-٣- الملوحة : وتوصف التركيز الإجمالي للشوارد الموجبة Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ وللشوارد السالبة SiO_2^{-} Cl^- , SO_4^{-} , HCO_3^{-} ، أي أنها تحدد معدنية الماء وتقدر بالمليغرام/ليتر.

٥-١-٤- قابلية الماء للأكسدة : وتميز نسبة الشوائب العضوية في الماء مقدرةً بالمليغرام/كيلو غرام ماء ، وتُحسب على أساس كمية الأكسجين اللازمة لأكسدتها مقدرةً بالمليغرام/ليتر.

٥-١-٥- قساوة الماء : وتقاس بعدد من الوحدات ، ومن أهمها ميليغرام مكافئ/كيلو غرام ماء .

٥-١-٦- القلوية : وتدل على محتوى الماء من شارسات ثاني الكربونات HCO_3^{-} والكربونات CO_3^{-} والماءات OH^- ، وتقدر بوحدة ميلي غرام مكافئ/كيلو غرام ماء .

٥-١-٧- محتوى الغازات المنحلة : وتقدر بوحدة ميلي غرام/كيلو غرام ماء .

٥-٢- عمل مولدات البخار : ترتفع تراكيز الأملاح والشوائب الضارة في المرجل نتيجة عمله المتواصل لتبدأ بعد وصولها درجات الإشباع الخاصة بكل منها بالترسب على السطوح الداخلية للأنابيب ما يؤدي لارتفاع درجة حرارتها وبالتالي ارتفاع احتمالات انفجارها ، علاوةً عن انخفاض مردود مولد البخار بفعل العازلية الحرارية للرواسب .

كما ترتفع قدرة غازي الأكسجين وثاني أكسيد الفحم O_2 & CO_2 المنحلة بالماء على أكسدة المعدن مع ارتفاع درجات الحرارة ما يؤدي لتراجع سماكات الأنابيب وبالتالي متانتها أو مقاومتها الميكانيكية .

ويؤدي ازدياد معدلات قلوية الماء لازدياد رغوته ما يؤدي لإمكانية انتقال أو خروج الرغوة من داخل المرجل مع البخار الخارج منها .

ولاستدراك ما سبق نجد ضرورة اللجوء للأخذ ببعض الإجراءات رفعاً لعامل الأمان أثناء عمل المرجل ، ومما يتوجب علينا الأخذ به :

- ترويق الماء الخام للتخلص من الغرويات والمعلقات.
 - خفض محتوى الماء من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم خاصةً بمعالجة الماء بوحدة التحلية أولاً.
 - إضافة بعض الكيماويات التي تشكل أملاحاً ذوابة وغير قابلة للترسب داخل المرجل وصولاً لخفض أرقام القساوة ، القلوية ، والملوحة.
 - التخلص من غازي ثاني أكسيد الفحم والأكسجين بتعريض الماء لوحدة تخفيف الضغط أو بتسخينه.
 - الطرح الدوري والمستمر للمياه زائدة الملوحة والمتوضعة بأسفل المرجل.
- ٦-٣- مصادر اتساخ البخار : يتسخ البخار بالمواد المنحلة والمعلقة بالماء بطريقتين اثنتين : طريقة قطرات الماء ، وطريقة البخار ، إذ تُقدَّر درجة نقاوة البخار عموماً بمعامل الحمل K :

$$K = W + a$$

حيث :

W - رطوبة البخار الدالة على محتواه من المواد المنقولة مع قطرات الرطوبة.

a - معامل توزع المواد بين البخار المشبع والمياه عند درجة حرارة الغليان .

ولتناقص قابلية إذابة البخار للمواد عند الضغوط الصغيرة فإن درجة نقاوة البخار تؤول إلى الشكل :

$$K = W\%$$

ومع ارتفاع الضغط تبدأ قابلية إذابة البخار للمواد بالتزايد حتى تتضاعف عشر مرات عن محتوى قطرات الماء ما يجعل العلاقة تؤول إلى الشكل :

$$K = a$$

٦-٤- آلية تشكل قطرات الرطوبة : تنطلق فقاعات البخار باتجاه مرآة البخر كما هو واضح في الشكل التالي عندما تكون أنابيب البخر دون مستوى سطح الماء ، ويرتبط سلوك الفقاعات عموماً بقيمة التوتر السطحي لطبقة الماء المحيطة بالفقاعة من جهة وبالضغط الداخلي ضمن الفقاعة ، فعندما يكون التوتر السطحي أصغر من ضغط الفقاعة فإن الفقاعة ستخرب طبقة الماء وتخرج إلى الوسط البخاري وتصل لارتفاعات مختلفة تبعاً لطاقتها الحركية ، وعندما يزيد ارتفاع الوسط البخاري عن ٧٠ سم تتراجع جميع القطرات إلى مرآة البخر ولا تصل إلى أنابيب البخار.

مراحل تشكل وخروج أو انفجار الفقاعات المائية في حال إدخال أنابيب التبخير داخل الكتلة المائية للمرجل	
١	مرحلة تشكل الفقاعة
٢	المرحلة الأولى لخروج الفقاعة إلى مرآة البخر
٣	قبل تمزق الغلاف المائي
٤ و ٥	تمزق الغلاف المائي وتشكل القطرات

وهكذا يبدأ البخار بحمل قطرات الماء الصغيرة ، ومع ازدياد التصريف تنضم القطرات الأكبر حجماً ما يرفع من حمولة مولد البخار للقطرات وبمعنى آخر تزداد رطوبة البخار.

وتتأثر رطوبة البخار بتركيز المواد المنحلة والمعلقة بالماء ، إذ يزداد التوتر السطحي مع ازدياد تركيز الأملاح ما يرفع من إمكانية احتفاظ الماء بالفقاعات البخارية وينتج ممثلاً بكمية بخار كبيرة وينخفض ارتفاع حجم البخار في المرجل.

ونتيجة انفجار فقاعات البخار على المرآة تتمكن نسبة عالية من قطرات الماء من الوصول لأنابيب خروج البخار، وبالتالي اتساخه بالأملاح والمعلقات.

٦-٥- طبيعة انحلال المواد في البخار : نميز عادةً بين معدلات انحلال المواد في البخار المشبع عنه في البخار المُحمَّص ، إذ يبدأ انتقال المركبات غير الطيارة من الماء إلى البخار المشبع نتيجة قابليتها الانحلال فيه حتى وصولنا حالة التوازن الترموديناميكي بحسب قوانين توزع المواد الذوابة بين مذيبين غير قابلين للمزج ، فبرغم أن الماء والبخار وسطين مركبين من بنية كيماوية واحدة نجد أنهما مختلفين في قيم الكثافة والناقلية الكهربائية ، وبالتالي بخواصهما التي تحدد قدرتهما على إذابة المواد اللاعضوية ، وعليه فإن أهم ما يلاحظ هنا :

- تنوع قيم توزع مركب ما بين طور البخار والماء بحسب قانون التوزع الذي يتعلق بدرجات الحرارة وخواص المادة و...
- الارتفاع الشديد لقابلية البخار على حمل الأملاح مع ارتفاع الضغط.