

الفصل السادس

التعادل Neutralization

١- التعادل بضبط الرقم الهيدروجيني (pH)

إن تصحيح الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف الصناعي شديدة الحموضة أو شديدة القلوية يعتبر إجراء أساسى قبل الصرف على شبكات الصرف وقبل المعالجة البيولوجية أو المعالجة الكيميائية أو الطبيعية. مياه الصرف شديدة الحموضة أو القلوية قد تسبب تلف كبير لأداء وكفاءة العمليات وكذلك لنظم المعالجة وجمع المياه.

إقتصاديات ضبط الرقم الهيدروجيني تتطلب المفاضلة بينها وبين التخفيف. بالإضافة إلى أن ضبط الرقم الهيدروجيني يتطلب أن يؤخذ فى الإعتبار التفاعلات الضارة التى قد تحدث فى شبكة التجميع كنتيجة لإضافة الكيماويات. لذا فإن عملية التعادل أكثر من أن تكون مجرد حساب كمية المواد المساعدة فى التعادل لمياه الصرف.

عملية التعادل الناجحة تتطلب الإختبارات اللازمة لنجاح التصميم والإقلال من المخلفات. وقبل التصميم الميكانيكى فإنه يلزم عمل هذه الإختبارات لتحقيق نجاح النتائج ولتحقيق الكفاءة الإقتصادية للتكاليف الرأسمالية، وتكاليف التشغيل. وهذه الإختبارات تشمل العناصر الآتية:

- تحليل مياه الصرف.
- بيانات الصرف.
- كيماويات التعادل وتفاعلاتها.
- تحليل التكلفة لكيماويات التعادل.
- إختبار طريقة التعادل.
- نظام التحكم فى طريقة التعادل.

والمهم كذلك الكمية الكلية والتغيرات فى التدفق بما فيها المياه الناتجة عن العمليات الدفعة الواحدة (Batch Dumps) والتي قد تحدث بطريقة متقطعة. طبيعة مياه الصرف التى يلزم معادلتها تختلف من مصنع إلى آخر من نفس نوع الإنتاج الصناعى وذلك يتطلب التعرف على الخبرة السابقة فى المصانع المشابهة وما تحقق من نجاحات وما لم يتحقق. كمثال: فى دراسة ظهر أن نقص قوة الدري (Buffer Capacity) المطلوب معادلتها يجعلها مهمة صعبة وإن لم تكن مستحيلة وذلك للمحافظة على الرقم الهيدروجينى فى المستوى المطلوب. قوة الدري يعنى بها قوة المحلول على مقاومة التغير فى الرقم الهيدروجينى وهى تكون نتيجة وجود الأحماض الضعيفة وأملاحها أو القلويات الضعيفة وأملاحها. كثيرا من العمليات الصناعية لاتضيف المواد التى توفر الدري فى مجال رقم هيدروجينى مقبول للصرف، وذلك فى حالة أن الدري الموجود طبيعى فى المياه قد تم تدميره. هذه الدراسة أظهرت أن إضافة الدري إلى المياه قد يحقق نتائج إقتصادية مع سهولة التحكم فى نظام عملية التعادل.

الجدول التالي يوضح الصناعات المنتجة لمياه الصرف الحامضية أو القلوية

الصناعة	مياه الصرف الناتجة
الألومنيوم	حامضى
النحاس والنحاس الأصفر (Brass)	حامضى وقلوى
البيرة والمقطرات والمعلبات	حامضى وقلوى
المشروبات الغازية	قلوى
المصانع الكيماوية	حامضى وقلوى
كيماويات إزالة العسر	قلوى
صرف مناجم الفحم	حامضى
الغراء	حامضى
الحديد والصلب	حامضى وقلوى
المنسوجات	حامضى وقلوى
المطاط	حامضى وقلوى
الورق ولب الورق	حامضى وقلوى
تنشيط التبادل الأيونى وإزالة الأملاح	حامضى وقلوى
الفوسفات	حامضى
تنظيف محطات القوى وصرفها	حامضى وقلوى
الصناعات الدوائية	حامضى وقلوى
المبيدات	حامضى
تكرير الزيوت	حامضى وقلوى
دباغة الجلود	حامضى وقلوى

تعريف الرقم الهيدروجيني والعوامل المتعلقة بعملية التعادل:

المصطلح المستخدم للتعبير عن الحموضة أو القلوية لمحلول هو الرقم الهيدروجيني (pH - Value)، والذي هو اللوغاريتم السلبى لتركيز أيون الهيدروجين.

$$\text{pH} = \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{أو} \quad \text{PH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$$

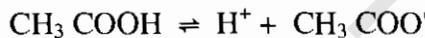
ذلك لأن المياه النظيفة عندما تتأين إلى درجة ما فإنه ينتج أيون الهيدروجين وأيون الأيدروكسيد بتركيزات متساوية كالآتي:



درجة التأين للماء النظيف هي أساس قياس الرقم الهيدروجيني ويعبر عنه بثابت الأيون للماء. من قانون التفاعل الكيميائي للكتلة فقد تحدد أن ناتج تركيز أيون الهيدروجين والإيدروكسيد هو 10^{-14} أو 10^{-14} حيث أن 10^{-14} للهيدروجين، 10^{-14} للإيدروكسيد. ولذلك فإنه يعبر عن الرقم الهيدروجيني باللوغاريتم السلبى لتركيز أيون الهيدروجين $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$ تدرج الرقم الهيدروجيني من صفر إلى 14 حيث نقطة التعادل هي 7 وهي الرقم الهيدروجيني للمياه النظيفة عند درجة حرارة 25°C . المحاليل القلوية لها رقم هيدروجيني أكبر من 7 بينما المحاليل الحامضية أقل من 7. نظراً لأن قياس الرقم الهيدروجيني هو بدلاله لوغاريتميه فإن المحلول ذو الرقم الهيدروجيني 5 يحتوى على أيونات هيدروجين نشطة عشرة أضعاف المحلول ذو الرقم الهيدروجيني 6 وعلى العكس فإن المحلول ذو الرقم الهيدروجيني 2 به 1000 ضعف أيون هيدروجينى نشط نسبة إلى المحلول ذو رقم هيدروجينى 5. يختلف تركيز أيون الهيدروجين عكسياً مع تركيز أيون الأيدروكسيد بمصطلح جرام أيونى فى اللتر $\text{H}^2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ عند إضافة قلوى للماء ينتج أيون الأيدروكسيد (OH^-) ويقل تركيز أيون الهيدروجين

(H⁺) حيث يصبح المحلول قلوى ويرتفع الرقم الهيدروجينى عن مجال التعادل ٧. وعند إضافة حامض للماء تنتج أيونات هيدروجين إضافية (H⁺) ويزداد تركيز أيون الهيدروجين.

يوصف الحامض بأنه ضعيف أو قوى طبقاً لعدد أيونات الهيدروجين التى تنطلق عند إضافة كمية معينة من الحامض إلى الماء. وكذلك يوصف القلوى بأنه ضعيف أو قوى طبقاً لعدد أيونات الأيدروكسيد التى تنطلق عند إضافة القلوى إلى الماء. يعتبر حامض النيتريك (HNO₃) حامض قوى نظراً لأن كل جزئياته تقريباً تتحلل فى الماء منتجة أيون هيدروجين وأيون نترات. وعلى العكس فإن الحامض الضعيف مثل حامض الخليك ينتج (Acetic Acid) عدد قليل من أيونات الهيدروجين فى المحلول المائى. لذلك فإن مجرد القياس للرقم الهيدروجينى لمحلول من حامض النيتريك وآخر من حامض الخليك حيث التركيز متشابه فى الحالتين إلا أنه لا يعطى نفس النتائج للرقم الهيدروجينى. لذلك فإن مجرد القياس للرقم الهيدروجينى التقليدى لا يمكن من معرفة كمية القلوى المطلوب إضافته لمعادلة الحامض فى الحالتين. ففى حالة محلول حامض النيتريك فإن كل أيونات الهيدروجين المطلوب معادلتها موجودة أصلاً ويمكن قياسها بمقياس الرقم الهيدروجينى. بينما فى حالة حامض الخليك فإنه ضعيف جداً فى التأين إلى أيونات الهيدروجين والخلات.



مع إتحاد أيون الهيدروجين مع أيون الأيدروكسيد لتكوين ماء لا يتحلل فإن كمية إضافية من حامض الخليك تتحلل للمحافظة على الرقم الهيدروجينى المنخفض فى المحلول. ولذا فإن قياس الرقم الهيدروجينى لا يعطى معلومات تامة عن كمية القلوى اللازم إضافتها لمعادلة حامض الخليك. رغم محلول من حامض قوى قد يكون منخفض الرقم الهيدروجينى عن محلول من حامض ضعيف مع وجود نفس الكميات المكافئة من الحامضين إلا أن الحموضة الكلية فى كليهما واحدة. تتعادل

كميات متساوية من المحلولين باستخدام كميات متساوية من القلوى. المحلول المخفف من حامض قوى يمكن أن يكون له رقم هيدروجيني لمحلول مركز من حامض ضعيف. كلا المحلولين رغم هذا يتطلبان كميات مختلفة من القلوى لمعادلة أحجام متساوية من المحلولين.

لذلك فإن التحديد المناسب لكمية القلوى اللازمة لمعادلة الحامض يتطلب أكثر من مجرد قياس الرقم الهيدروجيني. فإذا كانت تدفقات مياه الصرف يلزم تغيير الرقم الهيدروجيني لها من ٢ إلى ٧ أو إلى ٨ فإنه يلزم استخدام تحكم شديد الحساسية لإضافة القلوى. وفي حالة عدم توفر هذه الحساسية فإنه يمكن حدوث تجاوز كبير في الرقم الهيدروجيني بما يسبب مشاكل في إتجاه القلوية. تحدث مشاكل أخرى عند معادلة الحامض وذلك عند التغير الكبير في معدل التدفق لمياه الصرف الحامضية بالإضافة إلى التحكم في التغير في الرقم الهيدروجيني فإن نظام التعادل يتطلب كذلك أن يعادل (أو يعوض) التغير في معدل التدفق.

التحكم المناسب في الرقم الهيدروجيني قد يعتمد على حالات كثيرة مثل معدل التدفق لمياه الصرف اللازم ضبط رقمها الهيدروجيني، تركيز الحامض أو القلوى، التغير في تركيز الحامض أو القلوى، التغير في معدل التدفق، طريقة إضافة مادة التعادل، الدقة اللازمة للتحكم في الرقم الهيدروجيني، الوضع العام لنظام المعالجة، يجب الأخذ في الاعتبار نظام التحكم في الرقم الهيدروجيني لكل حالة على حدة.

٢- أثر الرقم الهيدروجيني على عمليات المعالجة لمياه الصرف:

يعتبر قياس الرقم الهيدروجيني والذي يدل على تركيز أيون الهيدروجين دلالة هامة لنوعية المياه الخام الطبيعية أو مياه الصرف. ومجال الرقم الهيدروجيني اللازم لوجود بعض الكائنات البيولوجية ضيق إلى حد ما. مياه الصرف ذات رقم هيدروجيني غير مناسب يصعب معالجتها بالطرق البيولوجية. يلزم ضبط الرقم

الهيدروجيني لمياه الصرف قبل معالجتها أو قبل صرفها على المصارف الطبيعية. معظم الكائنات البكتيرية لاتستطيع مقاومة المجال الهيدروجيني أكبر من ٩ وأقل من ٤. عموماً أقصى مجال للنمو البيولوجي يقع ما بين ٦,٥ إلى ٧,٥. وأقصى مجال لمعظم الفطريات هو حوالي ٥,٦ في مجال ما بين ٢ إلى ٩، وعند ظروف الرقم الهيدروجيني المنخفض فإن نمو الفطريات قد يكون أسرع. إن قدرة الفطريات على الحياة في ظروف الرقم الهيدروجيني المنخفض وظروف قلة النيتروجين يجعلها هامة في المعالجة البيولوجية لبعض مخلفات الصرف الصناعي وفي معالجة المركبات العضوية من المخلفات الصناعية الصلبة.

تستخدم الطحالب ثنائي أكسيد الكربون في نشاطها بالتمثيل الضوئي (Photosynthesis). أثناء ذلك قد يرتفع الرقم الهيدروجيني أما أثناء الليل فإن الطحالب تنتج ثاني أكسيد الكربون والذي يعمل على خفض الرقم الهيدروجيني.

تفاعلات مياه الصرف مع كيماويات التطهير من مركبات الكلور تتأثر كذلك بالرقم الهيدروجيني. فالكلور مع مياه الصرف يكون حالة من الإتزان ما بين حامض الهيپوكلورس (HOCL) وأيون البيوكلوريت (OCL⁻). تأثير الهيپوكلورس أشد بالنسبة لقتل الكائنات الدقيقة، التغير في الرقم الهيدروجيني قد يؤثر على كفاءة التطهير. فعند رقم هيدروجيني ٤ فإن معظم الكلور الكلي يكون في شكل حامض الهيپوكلورس أما عند رقم هيدروجيني ٩ فإن معظم الكلور يكون في شكل أيون الهيپوكلوريت الذي هو أقل أشكال الكلور تأثيراً في أغراض التطهير. وعند رقم هيدروجيني ٧ فإن ٧٠-٨٠% من الكلور يكون في شكل حامض الهيپوكلورس.

المعالجة المناسبة للرقم الهيدروجيني يلزم أن تحقق المجال من ٥-١٠ والذي يقبل في بعض الحالات وإن كان المجال المناسب للرقم الهيدروجيني هو من ٦-٨,٥ لإمكان الصرف على المسطحات المائية أو في شبكات الصرف. قد تستخدم

مياه الصرف الحامضية والقلوية لمعادلة بعضها البعض وذلك عند إنتاجها في نفس المنشأة الصناعية.

التسوية (Equalization) تساعد في خفض الفروق الكبيرة في الرقم الهيدروجيني داخل المصنع. التعادل الذاتي (Self Neutralization) له حدوده وعادة يتطلب إضافات من الحامض أو القلوي وذلك للوصول بمياه الصرف إلى الرقم الهيدروجيني المطلوب. حامض الكبريتيك هو الأكثر استخداماً لمعادلة القلوية الزائدة وذلك رغم أن أحماض أخرى يمكن استخدامها في حالة توفرها. يستخدم أحياناً ثاني أكسيد الكربون في شكل غازات عادم الحريق وذلك في حالة توفر المعدات المناسبة لحقن هذه الغازات. بالنسبة لمياه الصرف الحامضية فإن المستخدم عادة هو هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم، لبس الجير $(Ca(OH)_2)$ ، الحجر الجيري والنشادر. التخلص من النشادر في مياه الصرف باستخدام الغسيل (Stripping) بالهواء أو البخار يتطلب رقم هيدروجيني مرتفع والذي يتم توفيره بإضافة الجير المطفى أو الصودا الكاوية. الرقم الهيدروجيني المرتفع يحول هيدروكسيد النشادر $(NH_4 OH)$ إلى النشادر الحرة (NH_3) والتي تزال كغاز في عملية الغسيل بالهواء أو بالبخار. يستخدم أحياناً حامض الكبريتيك للحصول على رقم هيدروجيني منخفض لإزالة الفينولات. الرقم الهيدروجيني المنخفض مطلوب كذلك في إختزال الكروم سداسي التكافؤ إلى الكروم ثلاثي التكافؤ في عمليات الترسيب المعدني. الرقم الهيدروجيني المرتفع نسبياً يساعد على ترسيب معظم المعادن الثقيلة كإيدروكسيدات، عادة يرفع الرقم الهيدروجيني من ٨ إلى ٩,٥. أقصى نمو البكتريا النتريجة (Nitrifying Bacteria) هو في المجال من ٨ إلى ٩. أثناء تحول النشادر إلى نترات تنتج حموضة وفي حالة عدم وجود قلوية كافية عندئذ ينخفض الرقم الهيدروجيني بما يعيق عملية النتريجة. حوالى ٧,١ ملجرام

من القلوية ككربونات كالمسيوم يتم تدميرها (Destroyed) لكل واحد ملجرام من النيتروجين الذي يتأكسد.

يعتبر الصرف للمياه ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض إلى شبكات الصرف الصحي شديد الخطورة على الشبكات ومحطات المعالجة الصغيرة. ولكن في حالة محطات الصرف الصحي الكبيرة حيث توجد كميات كبيرة من مياه الصرف للتخفيف وللدرئ (Buffer) بما لا يحدث تأثير واضح على وحدة المعالجة من الأحجام الصغيرة للصرف الصناعي ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض. التدفقات الغير متوقعة من مياه الصرف ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض يمكن أن تسبب إرتباك بيولوجي في وحدة المعالجة. مياه الصرف ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض تسبب مشاكل أكثر خطورة عن تلك ذات الرقم الهيدروجيني المرتفع. أثناء النشاط البيولوجي فإن غاز ثاني اكسيد الكربون الناتج بواسطة الكائنات الدقيقة يميل إلى خفض الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف القلوية. النشاط البيولوجي يعادل (Neutralize) إلى درجة ما الرقم الهيدروجيني للمياه ذات القلوية العالية.

إن مياه الصرف ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض عند صرفها فى شبكة الصرف للمعالجة قد يكون لها تأثير خطير فى حالة وجود بعض المركبات الكيماوية فى الشبكة كالاتى:

- عند التصاق أيون السيانيد فى حالة وجوده فى مياه الصرف مع مخلفات ذات رقم هيدروجيني منخفض فإن هذا الإلتصاق يسبب تصاعد غاز سيانور الهيدروجين (HCN) وهو غاز شديد السمية وقد يسبب أضرار للعماله التى تقوم بصيانة الشبكة.

- وكذلك فى حالة وجود أملاح الكبريتيدات (Sulphides) فى مياه الصرف فقد يسبب هذا تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين (H₂S) عند إنخفاض الرقم

الهيدروجيني لمياه الصرف وهذا الغاز يسبب خطورة على العمالة القائمة بصيانة الشبكة.

- كلا من غاز السيانيد وغاز كبريتيد الهيدروجين يسببان سمية للعمال في محطة المعالجة الموجودة في مساحة مغلقة وذلك عند تصاعد هذه الغازات.
- غاز كبريتيد الهيدروجين يسبب كذلك تآكل للمواسير الأسمنتية وذلك عند عدم وجود حماية لهذه المواسيد ضد الأحماض حيث قد يتأكسد غاز ثاني كبريتيد الهيدروجين بالأداء البيولوجي مكونا حامض كبريتيد والذي يسبب تآكل للجزء الداخلي من الماسورة فوق منسوب سطح تدفقات مياه الصرف.

٣- تحليل الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف ومنحنيات المعايرة:

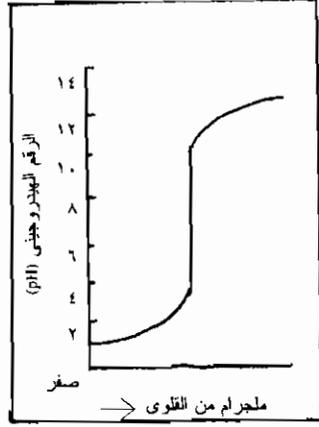
Analysis of Waste Water pH and Titration Curves:

هناك حدود للرقم الهيدروجيني طبقاً لمعايير الصرف وذلك لمنع المشاكل في نظم المعالجة. المجال المناسب هو من ٥ إلى ٩ أو من ٦ إلى ١٠. وفي بعض الحالات لا يوجد تحديد للحد الأقصى للرقم الهيدروجيني ذلك لأن الرقم الهيدروجيني المرتفع لا يشكل خطورة على نظم المعالجة مثل الرقم الهيدروجيني المنخفض. يعتبر الرقم الهيدروجيني هو نقطة التحكم لعملية التعادل، ولكن كمية الحموضة أو القلوية في المحلول هي القياس الحقيقي لكمية المادة الحامضية أو القلوية التي تتطلب التعادل.

ولتحديد الحموضة أو القلوية الكلية فإنه يلزم عمل المعايرة. والمعايرة (Titration) هي إضافة عامل معايرة قياسي حتى التعادل للمحلول إلى درجة رقم هيدروجيني محددة وهذه خطوة هامة وضرورية في تصميم نظام التعادل لتحديد قيمة عمل عناصر التحكم في تحديد التدفق لعناصر ضبط الرقم الهيدروجيني.

منحنى المعايرة للحامض والقلوى هو عبارة عن التغير فى الرقم الهيدروجينى مع إضافة عامل المعايرة والشكل (٧/١) يوضح هذا التغير فى الرقم الهيدروجينى لكل وحدة إضافة من هذا العامل.

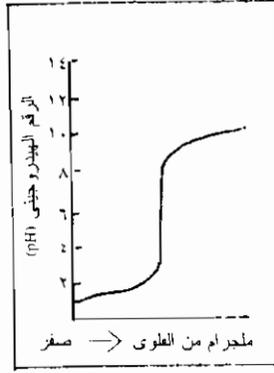
شكل منحنى المعايرة يتوقف على بعض المتغيرات مثل طبيعة الحامض أو القلوى وسواء كان قوى أم ضعيف وتركيز الحامض أو القلوى، وكذلك على عامل الدرئ (Buffer) الموجود وكذلك على نوع وتركيز عناصر التحكم (Control Reagents). توضح درجة التحكم المتحصل عليها بواسطة شكل المنحنى. النقطة ذات أكبر تغير فى المنحنى تسمى نقطة التكافؤ أو الإنحناء. نقطة الإنحناء هذه رغم أنه ليس بالضرورة أن تكون عند رقم ٧ ولكنها غالباً قريبة منها. إذا تم خلط حامض قوى مع قلوى قوى فإن نقطة التعادل تكون عند رقم هيدروجينى ٧. ولكن فى حالة المعايرة لأحماض ضعيفة مع قلويات ضعيفة فإن نقطة التعادل تكون إما أكبر من ٧ أو أقل من ٧. فى الشكل (٦/١) يوضح المعايرة لحامض قوى مثل حامض الكبريتيك أو حامض النيتريك أو الهيدروكلوريك مع قلوى قوى مثل إيدروكسيد الصوديوم. وبالتقرب من نقطة التكافؤ فإن الزيادة القليلة من القلوى تسبب تغير فى الرقم الهيدروجينى لعدة وحدات. ولذا فإن نظام التحكم فى الرقم الهيدروجينى لمعادلة حامض قوى مثل حامض الكبريتيك أو حامض الهيدروكلوريك أو حامض النيتريك مع قلوى قوى مثل إيدروكسيد الصوديوم بدون معدات مصممة خصيصاً لهذا التطبيق يوجد صعوبة فى التحكم على مستوى الرقم الهيدروجينى النهائى. ونقطة التكافؤ لمعايرة حامض قوى مع قلوى ضعيف أقل من رقم هيدروجينى ٧ الشكل (٧/٢)، وكذلك فإن التغير فى الرقم الهيدروجينى لكل وحدة قلوى مضافة ليست تقريباً واضحة التأثير كما فى حالة معايرة حامض قوى/قلوى قوى.



شكل (٦/١) منحنى المعايرة لحامض قوى معاير بقلوى قوى

الأحماض القوية التى تتفاعل مع قلويات ضعيفة أو القلويات القوية التى تتفاعل مع أحماض ضعيفة تنتج فى الغالب أملاح لها قوة درى. (Buffer Action) شكل (٦/٢). تعادل الحامض القوى مع القلوى الضعيف أو العكس يحقق فى الغالب تحكم أفضل للرقم الهيدروجينى حيث يمكن فى هذه الحالة الحصول على رقم هيدروجينى ٧ والذي يصعب الحصول عليه باستخدام حامض قوى وقلوى قوى. الفائدة من استخدام النشادر لمعادلة الرقم الهيدروجينى المنخفض هو لأن النشادر قلوى ضعيف وبذا تسبب إنحناء فى منحنى المعايرة أقل حدة عند مجال الرقم الهيدروجينى المقبول، وقد يكون غير مقبول المركبات النيتروجينية التى تضيفها النشادر إلى الماء.

البرنامج الجيد لأخذ العينات وتحليلها يلزم أن يوفر معلومات دقيقة عن نوع وكمية الكيماويات اللازمة لمعادلة المحاليل ذات الرقم الهيدروجينى المرتفع أو المنخفض.



شكل (٦/٢) منحنى المعايرة لحمض قوى معاير بقلوى ضعيف

تعرف الحموضة للماء أو لمياه الصرف بالقدرة الكمية لمعادلة قلوى قوى إلى منحنى رقم هيدروجيني محدد. وقد تتغير القيمة المقاسة بوضوح مع تغير نقطة النهاية للرقم الهيدروجيني المستخدم في تحديدها. الحموضة هي المقياس الكلى لمياه الصرف وقد تترجم إلى مواد محددة فقط في حالة معرفة التركيب الكيماوى للعينة. الأحماض القوية والضعيفة مثل حامض الكربونيك والخليلك والأملاح مثل كبريتات الحديدوز وكبريتات الألومنيوم قد تضيف إلى قياس الحموضة طبقاً لطريقة القياس المستخدمة.

في معايرة مادة حمضية واحدة فإن نقطة النهاية الدقيقة جداً بالنسبة للحموضة يمكن تحديدها عند نقطة الانحناء لمنحنى المعايرة. نقطة الانحناء هي النقطة حيث إنحناء المنحنى (التغير في الرقم الهيدروجيني لكل ملجرام من المادة الكيماوية المضافة). يمكن تحديد النقطة عند تنفيذ طريقة عمل المنحنى، نظراً لأن التحديد الدقيق لنقطة الانحناء للمنحنى قد يكون مستحيل في المخلوط المعقد أو المحتوى على عامل درئ (Buffer). المعايرة تتم في هذه الحالة عادة إلى نقطة نهاية إختيارية للرقم الهيدروجيني.

إنه جرت العادة على إعتبار أن كل المياه ذات الرقم الهيدروجيني أقل من ٨,٥ تحتوى على حموضة. كما أنه عادة إعتبار نقطة النهاية للفينول فتالين - Phenol) عند ٨,٢ إلى ٨,٤ قياس لعدم وجود الحموضة. وعند استخدام الكاشف الميثيل البرتقالي (Methyl Orange) فإن نقطة النهاية (التعادل) للرقم الهيدروجيني فى حالة مياه الصرف المليئة بالملوثات فهي تقريبا ٤,٣.

فى مياه الصرف الغير محتوية على حموضة معدنية (Mineral Acidity) بكميات كبيرة فإن ثانى أكسيد الكربون المكون التقليدى لكل المياه الطبيعية قد يوفر قدرا كبيرا لأى معايرة للحموضة. ثانى أكسيد الكربون قد ينتج فى المياه نتيجة لأكسدة البيولوجية للمواد العضوية، وخاصة المياه الملوثة. إتزان (Equilibrium) ثانى أكسيد الكربون فى المياه الطبيعية قد يؤثر على كمية الحموضة والقلوية الموجودة عند المعايرة (Titration). المعايرة لمحلول إلى رقم هيدروجيني ٤,٥ باستخدام الكاشف الميثيل البرتقالي المستخدم كمؤشر للأحماض المعدنية تسمى حموضة الميثيل البرتقالي. معايرة عينة إلى نقطة نهاية للرقم الهيدروجيني ٨,٣ باستخدام كاشف الفينول فتالين تقيس كلا من الأحماض المعدنية وكذلك الحموضة بسبب الأحمال الضعيفة مثل ثانى أكسيد الكربون.

قلوية المياه هى طاقتها الكمية لمعادلة حامض قوى إلى رقم هيدروجيني معين. القيمة المقاسة قد تختلف بوضوح مع استخدام كاشف نقطة النهاية لتحديد الرقم الهيدروجيني. القلوية هى قياس للصفات الكلية للماء ويمكن تعريفها بقيم مواد معينة وذلك عند معرفة التركيب الكيماوى للعينة. القلوية لكثير من مياه الصرف قد تكون أساسا الدلالة للإتزان لكل من الكربونات والبيكربونات والإيدروكسيدات فى مياه الصرف. تعتبر القلوية كمؤشر لتركيز هذه المكونات وقد تشمل كذلك إسهامات من البوريت، الفوسفيت، السيليكايت (Borates, Phosphates, Silicates) أو مجموعات أن أيونية أخرى.

عادة تحتوى مياه الصرف على قلوية أعلا قليلا من الموارد المائية. لتعيين القلوية فإن أيونات الإيدروكسيد الموجودة فى العينة يتم معادلتها بالمعايرة بحامض قياسي. القلوية التى تحددت تتوقف على نقطة النهاية المستخدمة لإكمال المعايرة. فى مياه الصرف قد يكون السبب فى القلوية وجود مواد مثل الإيدروكسيد، الكربونات، البيكربونات وبعض الكيماويات العضوية. عموما تقاس القلوية بالمعايرة بمحلول حامض الكبريتيك ويقوم بالمكافئ من كربونات الكالسيوم. العينات ذات الرقم الهيدروجينى (الأولى) أكبر من ٨,٣ يتم عمل المعايرة لها فى خطوتين. الخطوة الأولى تتم حتى تحول مؤشر الفينول فتالين من اللون القرمزى إلى عديم اللون وذلك عند رقم هيدروجينى ٨,٣. الخطوة الثانية للمعايرة تتم إلى رقم هيدروجينى ٤,٥ باستخدام الكاشف الميثيل البرتقالى (Methyl Orange).

٤- تصميم نظم التحكم فى الرقم الهيدروجينى: Design of pH Control Systems

إن نظم التحكم فى الرقم الهيدروجينى تعتبر معقدة وذلك لعدم الدلالة الطولية للرقم الهيدروجينى مع التركيز (Non Linear Function of pH with Concentration). فمثلا عند إضافة كمية معينة من القلوى إلى محلول حامضى قوى ذو رقم هيدروجينى ٢ حيث يزداد الرقم الهيدروجينى إلى ٣. وفى حالة الرغبة فى زيادة الرقم الهيدروجينى لهذا المحلول إلى ٤ فإنه يلزم إضافة ١٠/١ (عشر) كمية القلوى الأصلية. وفى حالة الرغبة ليكون الرقم الهيدروجينى ٥ فإنه يلزم إضافة ١٠٠/١ فقط من كمية القلوى الأصلية، وفى حالة الرغبة فى الرفع إلى ٦ فإنه يلزم فقط ١٠٠٠/١ من الكمية الأصلية للقلوى.

لذلك فإنه من الصعب التحكم فى مجرى الصرف للتغير من رقم هيدروجينى ٢ إلى ٧، حيث يلزم إضافة كمية كبيرة من القلوى قبل حدوث أى تغير فى الرقم الهيدروجينى ولكن مع إضافة كمية صغيرة فإن الرقم الهيدروجينى يرتفع بسرعة.

وللحصول على التحكم فى رقم هيدروجينى محدد تحت هذه الظروف فإنه يلزم توفير نظام تحكم دقيق.

كذلك فإن نظام التحكم ذا الرقم الهيدروجينى قد ينفذ إما بواسطة نظام الدفعة الواحدة (Batch System) أو بنظام التدفق المستمر. فمثلا سوف يؤخذ فى الاعتبار الحالة الغالبة فى الصناعة وهى التدفقات الحامضية.

والقياس الرئيسى لنظام التحكم فى الرقم الهيدروجينى هو قياس الرقم الهيدروجينى للمحلول والتحكم فى إضافات عامل التعادل طبقا للحاجة للمحافظة على المياه الخارجية (بعد المعالجة) فى الحدود المعينة والمقبولة للرقم الهيدروجينى.

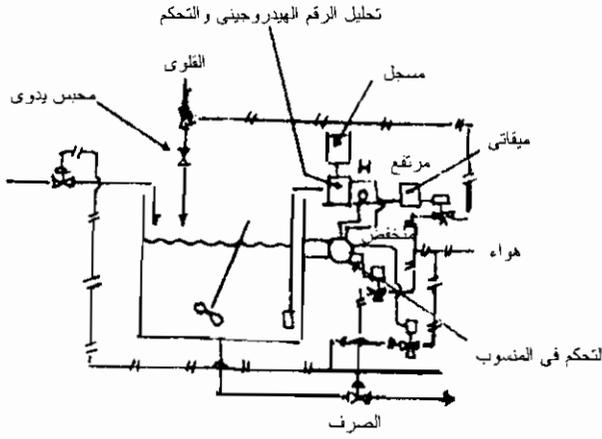
نظام التحكم فى الرقم الهيدروجينى يقوم بالمعايرة المستمرة إلا فى حالات أن تركيز المحلول الجارى معادلته ليس له أهمية.

توجد ثلاث أنواع من نظم التحكم فى الرقم الهيدروجينى ذات الاستخدام العادى:

- فى المصانع حيث معدلات التدفق وأحجام التدفق عالية يستخدم التحكم بتنسيب التدفق المستمر أو بنظام التحكم متعدد الأشكال (Continuous flow Proportional or Multimode Control System).
- وفى المصانع حيث التدفقات من الأحماض أو القلويات صغيرة قد يستخدم نظام التعادل بالدفعات (Batch Neutralization) أو التعادل المستمر، حيث يوجد وضعين للتشغيل والإيقاف (On-Off control System).
- والتعادل على دفعات عادة مناسب للحالات حيث التدفق غير منتظم وكذلك الصرف للسوائل الحامضية أو القلوية قد يكون غير منتظم التدفق والتركيزات تكون عالية نسبيا ومتغيرة. ويحدث هذا فى حالات معالجة أسطح المعادن (Pickling) بالأحماض حيث سائل الصرف الحامضى

لحامض الكبريتيك أو النيتريك أو الهيدروكلوريك يوضع فى وحدة المعادلة على دفعات قبل التخلص منه.

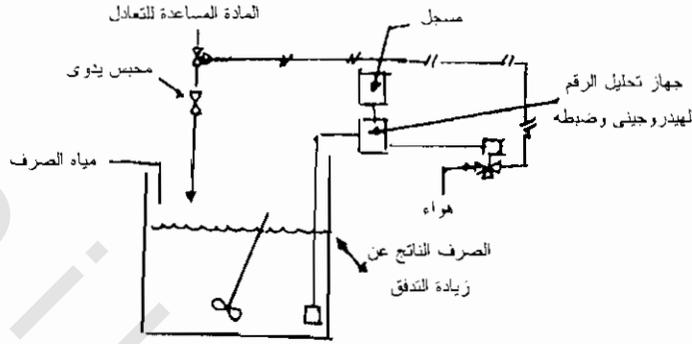
نظام التعادل على دفعات موضح فى الشكل (٦/٣) نموذج لهذا النظام فعند صرف السائل الحامضى يتم ضخه إلى حوض حيث يعادل هذه الدفعة قبل الصرف على شبكة الصرف الصحى. وكما هو واضح فى الشكل يوجد تحكم فى المنسوب (LC - Level Controller) لملى حوض التعادل وهذا التحكم مرتبط بالتحكم فى الرقم الهيدروجينى حيث يمكن الصرف فقط عندما يكون الرقم الهيدروجينى ما بين الحدود المسموح بها. أثناء ملئ الحوض فإن أقطاب الرقم الهيدروجينى (pH Electrodes) تستشعر (Sense) أن المحلول خارج الحدود يفتح المحبس لإضافة القلوى. وعند إمتلاء الحوض فإن التحكم فى المنسوب (LC) يقوم بقتل المحبس الخاص بدخول السائل ولكن محبس القلوى يظل مفتوح حتى الوصول إلى الرقم الهيدروجينى المطلوب، عندئذ فإن محبس الصرف للحوض يفتح حيث تصرف المواد إلى شبكة الصرف، وفى هذا النظام فإن مادة التعادل تضاف خلال المحبس اللولبى (Solenoid Valve)، أو محبس هواء (Air Actuated Valve). يتم الخلط فى الحوض عادة باستخدام خلاط مروحة (Propeller Mixer) أو إضافة الهواء الذى يسبب الخلط فى الحوض وتوزيع المادة القلوية. ونظرا للطبيعة اللوغاريتمية للرقم الهيدروجينى فإنه يحدث تغير كبير فى الرقم الهيدروجينى عند إضافة قليل من القلوى وذلك عند اقتراب المحلول من التعادل وهذا التغير قد يقفز بعيدا بالرقم الهيدروجينى عن الحدود عند إجراء التعادل. عند وصول الرقم الهيدروجينى إلى الحد المطلوب فإنه ينصح بوجود تحكم ميقاتى (Timer) فى الدائرة ليسمح بعدم دخول القلوى لمدة دقيقة واحدة. وقت الإيقاف هذا يسمح باستمرار التفاعل الكيماوى وكذلك يسمح لعنصر الاستشعار (Sensor) بتحديد الرقم الهيدروجينى الحقيقى للمحلول.



شكل (٦/٣) نظام التعامل على دفعات الآلى كلية (لتعادل مياه حامضية مع مياه قلوية H, D) للتحذير من الإرتفاع والإنخفاض حيث يتم تبديلها عند استخدام مادة الحامض بدلا من المياه الحامضية

نظام الوضعين تشغيل - إيقاف شكل (٦/٤) سمي كذلك لأن عنصر التحكم في إضافة العامل المساعد (Reagent) دائما يكون إما تام الغلق أو تام الفتح. وهذا النظام عادة يستخدم في حالات حيث معدل التدفق لمياه الصرف صغيرة نسبيا وزمن السكون لنظام التحكم كبير نسبيا، وزمن المكث في حوض التفاعل يلزم أن يكون أقل ما يمكن حوالى ١٠ دقيقة أو أكثر. الخلط والتقليب الجيد يساعد أقطاب الرقم الهيدروجينى على الكشف الحقيقى له بما يمنع صرف مياه الصرف خارج حدود الرقم الهيدروجينى. زمن التقليب يلزم أن يكون أقل من ٢٠% من زمن الإيقاف فمثلا إذا كان زمن الإيقاف ١٠ دقائق فإن زمن التقليب أو الخلط يجب أن يكون أقل من ٢ دقيقة. إذا كان التدفق للحموضة الكلية أو القلوية الكلية لمياه الصرف متغيرا بما يعادل حوالى ١٠٠٠ (كما فى حالة التغير فى الرقم الهيدروجينى ٤ درجات مع ثبات التدفق أو التغير فى الرقم الهيدروجينى ثلاث مع التغير فى مجال التدفق ١٠ أضعاف) عندئذ يمكن استخدام محبين لإضافة العامل المساعد (قلوى أو حامضى)، حيث يستخدم المحبس الكبير لإضافة الحجم الكبير

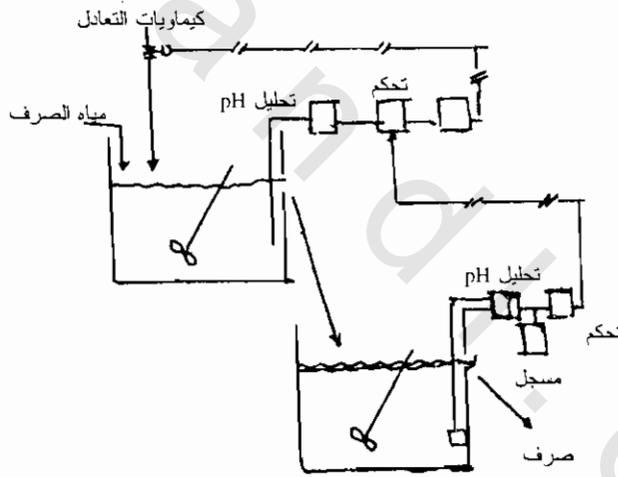
من العامل المساعد والمحبس الصغير لإضافة الكميات الصغيرة جدا. عندما يكون حجم التدفق من مياه الصرف الحامضية أو القلوية عاليا نسبيا فإنه يصبح غير عملي توفير زمن توقف كبير للزمن اللازم لنظام الفتح والقفل.



شكل (٦/٤) نظام القفل - الفتح المبسط

والنظم العملية في هذه الحالة هي النظم متعددة التحكم (Muti Mode Control)، شكل (٦/٥) حيث يسمح بالتدفق المستمر لمادة تعادل الرقم الهيدروجيني. في هذه الحالة فإن مادة التعادل يتم إضافتها باستمرار من خلال عناصر التحكم في الرقم الهيدروجيني. تتوقف كمية عنصر التعادل المضافة على الرقم الهيدروجيني المحدد في نظام التحكم. توجد إعتبارات كثيرة عند تصميم هذا النظام، قدرة النظام وطاقته على إدمصاص مادة التعادل بدون التغير في العملية. وعموما الطاقة الكبيرة مفضلة لحسن التحكم وذلك يلغى التغيرات المفاجئة، يعطى وقت للخلط بما يقلل من التغير الحاد في وضع عناصر التحكم النهائية. لسوء الحظ فإن نظم معادلة الرقم الهيدروجيني هي نادرا نظم ذات طاقة كبيرة. نظرا لأن دلالة الرقم الهيدروجيني هي دلالة لوغاريتمية للتركيز، فإنه من المرغوب فيه أحيانا استخدام النشادر، كربونات الكالسيوم أو قلوئى ضعيف كمادة تعادل للأحماض المعدنية. هذه المواد القلوية تعطى قدرا ما للدرئ (Buffering) بما يقلل من التغير الحاد في الرقم

معدل التفاعل وعوامل أخرى. المدخل والمخرج يتم وضعهما فى إتجاهين متعاكسين. الإضافة العادية لمياه الصرف تتم على السطح من أعلا كما يمكن إضافة مادة التعادل فى نفس المكان وقد تضاف مع مياه الصرف قبل وصول التدفقات إلى حوض التفاعل. يلزم توفير الخلاط اللازم لعمل الخلط الجيد مع إستعمال الحوائط المانعة (Baffles) فى الحوض لمنع حدوث الدوامات. وقد يستخدم حقن الهواء فى عملية الخلط. يلزم أن يكون الخلط عنيقا بما فيه الكفاية وبما يوفر وقت ميت (Dead Time) لا يزيد عن ٢٠/١ من زمن المكث فى الحوض. الوقت الميت هو الفترة الزمنية ما بين إضافة مادة التعادل وأول إكتشاف للتغير فى الرقم الهيدروجينى للمياه الخارجة. زمن المكث فى حالة استخدام عامل التعادل السائل ٣ دقائق يكون مناسباً، وفى حالة استخدام مادة صلبة فإن زمن المكث لا يقل عن ٥ - ١٠ دقائق وفى حالة استخدام الجير يزداد إلى ٣٠ دقيقة.

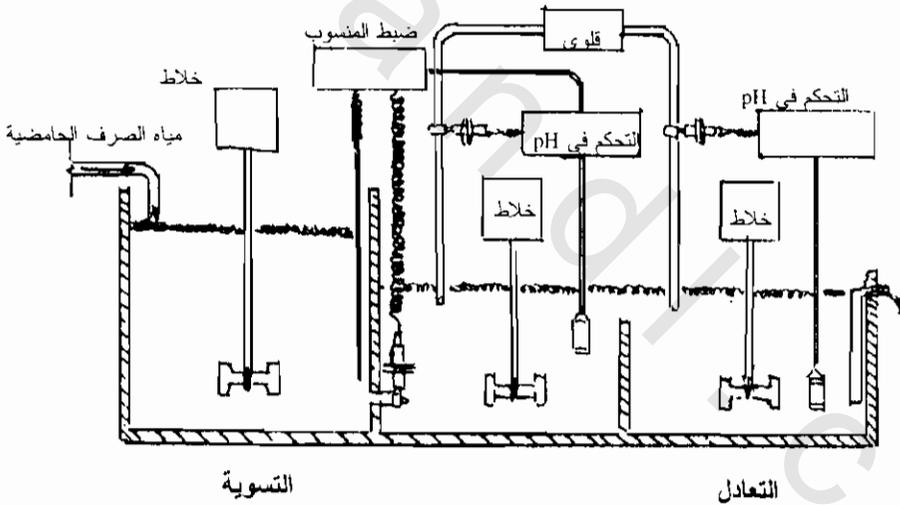


شكل (٦/٦) نظام التحكم المتغير البسيط

تتوقف دقة ضبط الرقم الهيدروجينى النهائى على المدى اللازم للضبط. فإذا كانت المياه الداخلة ذات رقم هيدروجينى ١ والمطلوب وصولها إلى ٧ عندئذ يلزم

أن تكون دقة نظام التحكم لدرجة واحد جزء في المليون. وإذا كان هناك كذلك تغير كبير في معدلات التدفق فإن نظام التحكم يلزم أن يكون بدقة ليست فقط واحد جزء في المليون ولكن ربما يكون واحد جزء كل مائة مليون. هذه الدقة لا يمكن تحقيقها باستخدام محبس تحكم واحد أو عنصر تحكم واحد وعادة الدقة ١-٢% هي الواقعية.

الحل لمثل هذه الحالات هو باستخدام أكثر من نظام للتحكم مثل النظام متعدد العناصر شكل (٦/٧) لضبط الرقم الهيدروجيني المتبادل، يستخدم ثلاث نظم فرعية على التوالي فمثلا يمكن رفع الرقم الهيدروجيني من ١ إلى ٣ وهذا يتطلب دقة حوالي ١ على ١٠٠ وفي النظام التالي لرفع الرقم الهيدروجيني من ٣ إلى ٥ وفي الثالث يمكن رفع الرقم الهيدروجيني من ٥ إلى ٧.



شكل (٦/٧) مخطط لنظام التعادل للحامض ذو المرحلتين مع التسوية

٥- التطبيقات الصناعية:

عمليات المعالجة لمياه الصرف الحامضية:

الطريقة الأكثر قبولا لمعادلة مياه الصرف الحامضية هي:

- الخلط مع لبن الجير (Lime Slurry) لمياه الصرف الحامضية بما يحقق نتيجة نهائية قريبة من نقطة التعادل.
- إضافة النسب الضرورية من الصودا الكاوية لمياه الصرف.
- إضافة كربونات الصوديوم (الصودا آش) للضبط للرقم الهيدروجيني المطلوب.
- تمرير المياه الحامضية خلال طبقات من الحجر الجيري (كربونات الكالسيوم).
- إضافة النشادر.

التقييم الاقتصادي لعملية معادلة المياه الحامضية تتطلب دراسة مواد التعادل المختلفة بعمليات تجريبية، تشمل التكاليف لكل من هذه الكيماويات عند الجرعات المطلوبة لكل وحدة حامض وكذا الروبة المتكونة من عدمه (Sludge).

المستخدم عادة هو الجير في أشكاله المختلفة لمعادلة مياه الصرف الحامضية:

مميزات الجير وفرته وقلة تكلفته وعيوبه الرئيسية هي أن بعض أملاح الكالسيوم الناتجة عن عملية التعادل لاتذوب والحماة الناتجة قد تتطلب الإزالة في مروق أو في حوض ترسيب. هذه المواد الصلبة غير المذابة قد تسبب مشاكل في الصيانة نتيجة الترسيبات على أقطاب القياس للرقم الهيدروجيني وكذلك على المحابس والمواسير والظلمبات. في حالة وجود معادن ثقيلة والتي يلزم إزالتها من

مياه الصرف فإن عملية التعادل تتم في مجال رقم هيدروجيني أعلا من ٧. أما عمليات التعادل في مجال رقم هيدروجيني أقل من ٥ فإنه نادرا ما تسبب مشاكل نتيجة الترسيبات. عند رقم هيدروجيني ما بين ٥ - ٩ فإن الترسيبات الناتجة قد تكون إما حبيبية أو قشرية (Scales) وذلك حسب مادة الجير المستخدم (Lime) وإعادة تدوير الرواسب (الحمأة) وعوامل أخرى. في حالة التعادل في مجال رقم هيدروجيني من ٩ - ١١ فإنه يسبب رواسب شديدة الالتصاق بزيادة مفاجئة.

توجد أنواع مختلفة من أملاح الجير التي استخدمت في معادلة مياه الصرف الحامضية. وهذه تشمل الجير المطفئ عالي الكالسيوم، أكسيد الكالسيوم (الجير الحي)، الجير الدولوميتي، الدولوميت المطفئ، والحجر الجيري عالي الكالسيوم، وصرف إيدروكسيد الكالسيوم (من إنتاج كربيد الكالسيوم). وأى من هذه المواد له قواعد أساسية مختلفة والتي هي أساسا المكافئ الكمي للمادة المعادلة الحامض. الأشكال المختلفة لأملاح الجير لها كذلك فترات زمنية مختلفة للتفاعل والتي تؤثر على حجم التعادل والتكاليف الكلية. وهناك بعض خامات الجير المحتوية على مواد خاملة والتي تضيف إلى كمية الرواسب (الحمأة).

الشكل الآخر للتعادل هو باستخدام الصودا الكاوية أو الصودا آش:

الصودا الكاوية مادة كيميائية عالية التفاعل وتتطلب الحرص الشديد في تداولها وحفظها. أبخرة الصودا الكاوية قد تكون خطيرة على الجلد. نظام الصودا الكاوية بسيط جدا وغير مكلف نسبيا بما يقلل من التكاليف الرأسمالية هذا بالإضافة إلى طبيعتها النشطة بما يجعل الصودا الكاوية مفضلة إقتصاديا. أملاح الصوديوم الناتجة عن استخدام الصودا الكاوية عالية الإذابة دون الحاجة لإزالتها. التركيزات العالية من الصودا الكاوية يلزم تخفيفها إلى ٢٠% حتى لا تتجمد وإن كانت قوانين الصرف على شبكات الصرف تحد من التركيزات العالية لهذه الأملاح المذابة.

الصودا آش (خام كربونات الصوديوم) رغم أنها أكثر ففى الاستخدا م فإن تكلفتها تفوق الصودا الكاوية وذلك نظرا لقلّة قدرتها على التعادل. نظرا لقلّة ذوبان الصودا آش فى الماء فإنه يتم التغذية بها فى شكل مخلوط مع الماء (روبة Slurry) تماما مثل الجير المطفى.

الحجر الجيرى:

رغم أن الحجر الجيرى هو الأقل سعرا بين كل مواد التعادل فإن له سلبياته. فعند استخدامه فى طبقات والى يتم خلالها تمرير مياه الصرف الحامضية فإنها تتفاعل منتجة ثانى أكسيد الكربون والذى يعمل على التحام هذه الطبقات. طبقة كبريتات الكالسيوم المتكونة من تعادل حامض الكبريتيك يلزم إزالتها بالتقليب الميكانيكى. زمن التفاعل قد يكون ساعة أو أكثر طبقا لنوعية وحجم الحجر الجيرى، كذلك فإن الوصول إلى رقم هيدروجينى محدد بعد التعادل لا يمكن تحقيقه. وقد استخدم الحجر الجيرى فى الأسطوانات الدوارة الأفقية ولكن أساسا كعملية معالجة مسبقة.

التعادل باستخدام النشادر:

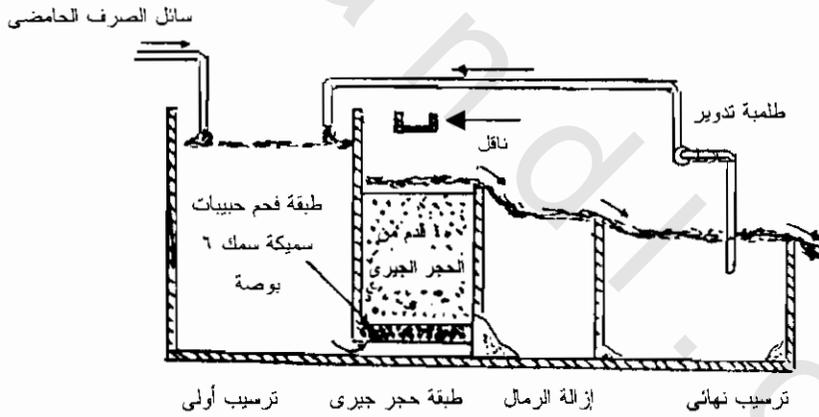
التعادل باستخدام النشادر مغرى نظرا لأن النشادر عالية النشاط ومنتجة لأملاح عالية الذوبان ولها قلوية عالية ويسهل تداولها. ولكن حدود معايير النيتروجين قد يحد من استخدامها أو قد تستخدم فى حالة المعالجة التالىة لمياه الصرف بيولوجيا حيث تتطلب كمية إضافية من النيتروجين كغذاء. ولكن تدفقات المياه فى المجرى السطحية تتطلب أدنى حد من النشادر بما يحد من استخدامها فى حالة الصرف على المجرى المائية.

طرق التحكم: (Control of Methods)

الشكل (٧/٥) يوضح المخطط التشغيلي للتحكم اليدوي لنظام التعادل للصرف الحامضي ذو المرحلة الواحدة عدا طريقة طبقة الحجر الجيري. تستخدم طريقة المرحلة الواحدة للتعادل في عمليات المعالجة للدفعة الواحدة (Batch) في المصانع حيث معدل التدفق منخفض. نظام التحكم الآلي في حالة التدفقات المستمرة باستخدام مشعر الرقم الهيدروجيني (pH. Sensor) للتحكم في التغذية قد يشكل صعوبة في التحكم شكل (٧/٦).

أحدث مخطط للتعادل هو نظام المرحلتين (2 Stages) شكل (٧/٧). هذا النظام يوفر الخلط لمختلف تدفقات مياه الصرف الحامضية في حوض التعادل. حيث تتم التغذية في مرحلة التعادل الأولى بمعدل منظم حتى يتم الوصول بالتغذية بعامل التعادل بكمية كبيرة التي توفر تغير عادي في الرقم الهيدروجيني. في المرحلة الثانية يتم ضبط الرقم الهيدروجيني بإضافة قليلة من عامل التعادل (عادة القلوي) والتي تحدث تغير كبير في الرقم الهيدروجيني. في مياه الصرف غير المحتوية على مواد الدرئ (Un Buffered) فإن الرقم الهيدروجيني قد يقفز إلى ٩ أو أكثر. وكذلك النقص القليل في الكيماويات (القلوي) ينتج عنه نقص في أعداد من الرقم الهيدروجيني. والاستجابة الآلية للحاجة لرفع الرقم الهيدروجيني ثانياً ينتج عنها قفزة في الرقم الهيدروجيني. وهذه الخاصية بين الارتفاع والإنخفاض هو من صفات مياه الصرف الغير محتوية على عوامل درئ. هذا التذبذب في الرقم الهيدروجيني ينتج عنه استخدام أكبر من الكيماويات عما تم في الدراسة التجريبية، بالإضافة إلى أن محاولة الضبط هذه تشكل تحميل زائد وتقليل كفاءة معدات التحكم الآلي.

الشكل (٦/٨) مخطط مبسط لوحدة تعادل بالحجر الجيري ذات التدفق العلوى. سمك طبقة الحجر الجيري حوالى ١ متر (٣-٤ قدم) ومصممة لمعدل تدفق ٠,٩ لتر / الثانية (١,٤ جالون فى الدقيقة / القدم المربع). التصميمات الحديثة يكون فيها سمك الطبقة من ١,٥ - ٢,٤ متر. نظام الحجر الجيري يصاحبه كثير من المشاكل والتي تشمل إعاقة فى الطبقة وكذلك وجود قنوات تدفق عبر الطبقة (Clogging Or Channeling of the Bed) ومشاكل ميكانيكية. تسوية التدفقات قبل التعادل تساعد فى زيادة الكفاءة حيث تسمح بزيادة معدل التدفق (١٤-٢٠ لتر فى الثانية / المتر المربع). وهذا النظام يتطلب استخدام حجر جيري صغير الحجم بما يقلل من حدوث قنوات وبما يحقق زيادة السطح المعرض بما يزيد من كفاءة عملية التعادل. وزيادة معدل التدفق تقلل من احتمالات الإعاقة (Clogging).



شكل (٦/٨) مخطط مبسط لنظام التعادل بالحجر الجيري

عمليات المعالجة لمياه الصرف القلوية:

أكثر الطرق قبولا لمعادلة مياه الصرف القلوية هي:

- دفع دخان عادم الحريق (Flue Gas) خلال مياه الصرف.
- إضافة ثاني أكسيد الكربون المضغوط إلى مياه الصرف.
- إنتاج ثاني أكسيد الكربون في مياه الصرف القلوية.
- إضافة حامض إلى مياه الصرف.

طريقة دفع دخان عادم الحريق إلى مياه الصرف رغم أنها جديدة إلا انها إقتصادية. دخان عادم الحريق يحتوى على حوالى ١٤,٥% ثانی أكسيد الكربون والذي عند ذوبانه في مياه الصرف ينتج حامض الكربونيك الضعيف (H_2CO_3)، وهذا الحامض يتفاعل مع مياه الصرف القلوية إلى الرقم الهيدروجيني المطلوب.

كقاعدة استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون المضغوط مناسب فقط في المصانع الصغيرة ذلك رغم أنه استخدام كثيرا في معالجة مياه الصرف من مصانع البيرة. إنتاج ثاني أكسيد الكربون أقل تكلفة من شراء الغاز المعبأ في زجاجات. التعادل بالغاز المضغوط يعمل بنفس المبدأ كما في حالة دفع دخان عادم الحريق. إنتاج غاز ثاني أكسيد الكربون في مياه الصرف باستخدام الحريق المغمور (Submerged Combustion) والذي هو عبارة عن حرق الغازات القابلة للإحتراق أسفل مياه الصرف. المعالجة بالحامض لمياه الصرف القلوية الاستخدام الأكثر فيها يكون باستخدام الأحماض المعدنية أو مياه الصرف الحامضية. وقد استخدم حامض الكربونيك على نطاق واسع ونتيجة التفاعل هي الماء والملح. يتكون ملح شديد الذوبان في حالة كون القلوى من أملاح الصوديوم. حامض الكربونيك إقتصادي عند شرائه بكميات كبيرة ونظرا لقوة حموضته فإنه يلزم الحرص في التداول والتخزين والاستعمال نظرا لعدوانيته. يمكن استخدام أحماض أخرى مثل حامض

النيتريك أو الهيدروكلوريك لإنتاج أملاح مذابة وماء ولكن حامض الكبريتيك أقل في التكلفة. قد تستخدم مياه الصرف الحامضية ولكن مع الحذر نظرا لاحتمال إحتوائها على معادن ثقيلة سامة كما في حالة مياه الصرف الحامضية الناتجة عن عملية معالجة الأسطح المعدنية بالأحماض أو سوائل ترسيب المعادن (Pickling Liquor, Plating Waters).

المعالجة المشتركة لمياه الصرف الحامضية والقلوية:

يمكن خلط مياه الصرف الحامضية والقلوية في المصنع الواحد أو ما بين مصانع متجاورة. عند إنتاج أحد المصانع لكل من المياه الحامضية والقلوية فإن الخلط المناسب في توقيتات متقاربة يمكن أن يحقق التعادل المطلوب. وقد يحتاج الأمر إلى أحواض تخزين مستقلة لكل من مياه الصرف الحامضية والقلوية وذلك لتوفير الخلط المناسب ولتجنب التدفقات العالية أو البطيئة لمياه الصرف الحامضية أو القلوية. وكذلك يلزم عمل الاجراءات لتدفقات مياه الصرف الضعيفة والتي لا تستطيع تحقيق التعادل لمياه الصرف القلوية.

الإعتبرات اللازمة في عمليات التعادل:

يلزم أن تعطى أهمية خاصة لاستعادة المواد ذات الفائدة في عمليات المعالجة المسبقة. تتوقف قيمة الاستفادة على حجم المشروع واحتياجات السوق وفرص إعادة الاستخدام داخل المصنع للمواد التي يتم إستعادتها. وهناك إعتبرات أخرى تشمل:

- الحذر من تلف الإنشاءات الخاصة بالتجميع والمعالجة.
- مراعاة الجانب الإقتصادي بالنسبة لتوفير الجرعة الكيميائية المناسبة، حيث يلزم عمل منحنى المعايرة بإنتظام لتحديد الجرعة الكيميائية الاقتصادية.
- يلزم عمل دراسات تجريبية أو إختبارات القنينة مع عمل منحنى المعايرة.

- التقليل من الكيماويات المستخدمة، حيث تجرى عملية التعادل إلى أدها وذلك بالمحافظة على الرقم الهيدروجيني أعلى أو أقل من الرقم الهيدروجيني المطلوب.
- المعالجة المشتركة لمياه الصرف الصناعي وذلك عندما تكون مياه صرف المصنع حامضية أو قلوية فقط فإنه يلزم البحث في المصانع المجاورة عن وجود مياه صرف صناعي تصلح لعملية التعادل.
- التسوية للحصول على الحجم المناسب ولمنع التغيرات الحادة في التدفقات أو التركيز.
- نواتج التعادل: حيث يلزم عند إختيار عمليات التعادل مراعاة الآتي:
 - إزالة الأملاح الغير مذابة.
 - الأملاح المذابة قد تزيد عن المعايير المقررة للصرف.
 - وصول شبكات الصرف إلى معايير تزيد عن المعدلات المقررة لبعض المواد مثل المواد السامة، النيتروجين، الفوسفور.
 - يلزم توفير وإضافة عوامل درئ (Buffering) لزيادة القدرة على التحكم مع إحتمال تحقيق تشغيل إقتصادي.
 - إعتبرات أخرى:

إعتبرات أخرى:

- لأغراض المعالجة البيولوجية يلزم المحافظة على الرقم الهيدروجيني ما بين 6,5 - 8,5 وذلك للحصول على كفاءة عالية للنشاط البيولوجي. العملية البيولوجية نفسها توفر تعادل وقدرة درئ نتيجة إنتاج ثاني أكسيد الكربون الذي يتفاعل مع المواد الحامضية والقلوية.

▪ فى حالة معالجة مياه الصرف الحامضية باستخدام طبقات الحجر الجيري يمكن أن يكون التدفق علوى أو سفلى وأقصى معدل تدفق سفلى هو 40 لتر/ق/م^2 وذلك لتوفير زمن مكث كافى. فى حالة أن يكون الحامض المتاح هو حامض الكبريتيك فإنه يجب ألا يزيد تركيزه عن 0.6% وذلك لخفض التغطية السطحية للحجر الجيري بطبقة من كبريتات الكالسيوم الخاملة ولتجنب الإنبعاثات الزائدة من ثانى أكسيد الكربون والذى يقيد إتمام عملية التعادل. وفى حالة استخدام الجير المطفى (Lime Slaking) فإن معدل التفاعل يزداد بالحرارة وبالتقليب وتفاعل الجير يتم فى عشرة دقائق وذلك فإن تخزين لبن الجير (Lime Slurry) قبل التعادل يمكن أن يحقق إفادة وذلك بتركيز $8-15\%$.

▪ إن ضبط الرقم الهيدروجينى يعتبر عامل هام فى العمليات الكيميائية والبيولوجية. فمثلا نجد أن سمية السيانيد للأسماك تزداد مع انخفاض الرقم الهيدروجينى، وكذلك تزداد سمية النشادر عشرة أضعاف عند رقم هيدروجينى 8 عنه عند رقم هيدروجينى 7. كذلك فإن إذابة المركبات المعدنية المرسبة فى قاع الحوض أو العالقة تتأثر بالرقم الهيدروجينى. كذلك فإن التعادل هام لحماية شبكات المواسير من التآكل والتلف.

الرقم الهيدروجينى المناسب لاستخدامات المياه هو:

5 - 9 .	مصادر المياه السطحية للاستخدام المنزلى
6,5 - 9 .	المياه العذبة لحياة الكائنات الحية
6,5 - 8,5 .	المياه المالحة لحياة الكائنات الحية