Sanitary & Environmental Engineering Department

Water Disinfection by using other oxidants

Ozon- Hydrogen Peroxide- Dioxide Chlorine-.....

استخدام المؤكسدات الأخرى في تطهير المياه

استخدام الأوزون – بيروكسيد الهيدروجين – ثاني أوكسيد الكلور..

Prof.Dr.Eng. Bassam Al Aji

Damascus 2021-2022

1- استخدام الأوزون:

اشتقت تسمية الأوزون من الكلمة الإغريقية Ozeine والتي تعني يشم، وقد اكتشف الأوزون عام 1785 من قبل العالم "فان ماروم". استخدم الأوزون لأول مرة في تنقية مياه الشرب في هولندا في العام 1893 .وقد قام العالم "ميرنتس" بإجراء التجارب الأولى لاستخدام الأوزون في فرنسا عام 1886، حيث جرى استخدامه لمعالجة المياه البلدية في مدينة "نيس" الفرنسية عام 1906. وقد تم بناء أكبر محطة لتطهير المياه باستخدام الأوزون في عام 1911 في مدينة سانت بطرسبورغ في روسيا بطاقة إجمالية قدرها (50000) متر مكعب في اليوم.

إن الوضع اليوم أكثر حرجاً ويقتضي **زيادة الاعتماد على استخدام الأوزون** كمادة بديلة للتطهير تحل محل الكلور وبشكل خاص لمعالجة مياه الصرف الصحي وحالات إعادة استخدام المياه المستعملة وذلك للأسباب التالية :

- تفرض المؤشرات الجديدة للتحكم بالتلوث درجات عالية من المعالجة للمياه العادمة. ويعد الأوزون عامل تلميع وتطهير ممتاز مناسب لتحقيق هذه المؤشرات .
- الاتجاه نحو إعادة استخدام المياه العادمة والذي يتطلب إبادة الفيروسات المتواجدة في هذه المياه.
- مشاكل السمية المرتبطة بالمعالجة بالكلور .
- الفوائد الإضافية لاستخدام الأوزون حيث يقوم بتأمين مستواً عالياً من الأوكسجين المنحل في المياه بالإضافة إلى تخفيضه لمؤشرات TOC, COD للمياه المعالجة .
- يشكل تفسخ الأوزون جذور الهيدروكسيل الحرّة (HO_2 ,OH) ذات جهد الأكسدة العالي جداً

يرتبط احتياج الأوزون بالآتي:

- وجود المواد العضوية الطبيعية (NOM) في المياه
- وجود منتجات الأكسدةِ العضوية العرضية Organic oxidation byproducts وهي عادةً أكثر قابلية للتفسخ العضوي والتي يُمْكِن أنْ تُقاس بمؤشر الكاربون العضوي assimilable organic carbon (AOC) أو بمؤشر الكاربون العضوي المنحل القابل للتفسخ العضوي biodegradable dissolved organic carbon (BDOC).
- وجود المركّبات العضوية الصناعية Synthetic organic compounds (SOCs)
- وجود أيون البروميد في المياه حيث يقوم الأوزون بأكسدة أيون البروميد والتي تقود إلى تشكيل حامض الهيبروبرومات hypobromous acid وأيون الهيبوبروميت hypobromite ion وأيون البرومات bromate ion والعضويات البروميناتية brominated organics والبروم أمينات bromamines .
- وجود القلوية الطبيعية على شكل أيونات الكربونات أو البيكربونات مما يؤدي إلى تشكيل الجذور الهيدروكسيلية والجذور الكربوناتية carbonate radicals

يتحلل الأوزون في الماء على الشكل التالي: اطلاع

$$O_3 + H_2O \rightarrow HO_3^+ + OH^-$$
$$HO_3^+ + OH^- \rightarrow 2HO_2$$
$$O_3 + HO_2 \rightarrow HO + 2O_2$$
$$HO + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$$

تملك الجذور الحرة (HO_2 , OH) المتشكلة عند تحلل الأوزون في المحاليل المائية قوة أكسدة كبيرة، مما يؤدي إلى اختفائها بشكل سريع لأنها تتفاعل بسرعة مع الشوائب المختلفة كالأملاح المعدنية والمواد العضوية والهيدروجين وشوارد الهيدروكسيد الموجودة في المحلول المائي.

يُمكن أن يتفاعل الأوزون في الأوساط المائية بإحدى أو بكلتي النمطين: **اطلاع**

- **أكسدة مباشرة للمركّبات بالأوزون الجزيئي** ($O_3(aq)$) : إنّ الأكسدةَ المباشرةَ بالأوزون المائيِ بطيئة نسبياً (مقارنةً بالجذور الحرة) إلا أن تركيزَ الأوزون المائيِ عالي نسبياً.
- **الأكسدة الهيدروكسيلية:** أكسدة الملوثات بالجذور الحرة للهيدروكسيل الناتجة عن تفسخ الأوزون.

وقد وجد أن الأكسدة المباشرة للملوثات بالأوزون الجزيئي هي السائدة في الظروف الحامضية، بينما تكون الظروف المفضلة لإنتاج الجذور الحرة أي لتكون الأكسدة الهيدروكسيلية هي السائدة في حالات القيم العالية لـ pH للوسط، وفي حالات التعرّض للأشعة فوق البنفسجية UV أو إضافة بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide ؛ كما تستخدم هذه الآلية في عمليات الأكسدة المتقدّمة بهدف زيادة سرعة الأكسدة.

من أهم محاسن الأوزون مقارنةً بالكلور:

- توفر المادة الخام اللازمة لإنتاج الأوزون (الهواء).
- لايقوم الأوزون بتغيير الخواص الطبيعية للمياه الخاضعة للمعالجة، أي أنه لا يسبب ظهور شوائب غريبة في المياه أثناء المعالجة، وكذلك فإن فائضه يتحول إلى أوكسجين خلال عدة دقائق من انحلاله في المياه، ويقوم الأوزون بإزالة لون ورائحة وطعم المياه في نفس وقت التطهير.
- لا يستطيع الأوزون أكسدة شوارد الأمونيوم ضمن الظروف الشائعة للوسط المائي خلال معالجة مياه الصرف الصحي، لذلك لا يوجد أي ضياع أو هدر في طاقة الأكسدة للأوزون بتواجد شوارد الأمونيا في مياه الصرف الصحي.
- يقوم الأوزون إضافةً إلى ما سبق بأكسدة المواد غير العضوية بسرعة عالية وبشكل كامل، حيث يقوم بأكسدة أيونات الحديدي المنحلة في المياه إلى أيونات الحديد القابلة للترسيب، كما أنه يؤكسد بشكل سريع الكبريتيت إلى كبريت والنتريت إلى نترات والمنغنيز إلى ثالث أكسيد المنغنيز.
- وكذلك يقوم الأوزون بأكسدة البروميد إلى بروم والكلوريد إلى كلور، وتكون هذه التفاعلات بطيئة وتعتمد على تركيز المفاعلات.
- يتفاعل الأوزون مع المواد العضوية المختلفة المتواجدة في المياه. وغالباً ما تكون أكسدة الأوزون للمادة العضوية غير كاملة، إذ يقدر انخفاض TOC بحدود 10-20 % في حين يكون انخفاض COD,BOD بشكل عام أكبر،حيث يقدر انخفاض COD بحوالي 50%. وتتركز أهمية الأوزون بشكل أساسي في قدرته على تفتيت عضوية كل من الحديد والمنغنيز والتي تقاوم عموماً الطرق العادية المتبعة لإزالة الحديد والمنغنيز في مياه الشرب، وكذلك قدرته على تحطيم المركبات الفينولية المشكلة للطعم أثناء معالجة مياه الشرب، بالإضافة إلى قدرته في إزالة مركبات أخرى مسببة طعماً من مصادر غير معروفة.
- يتفاعل الأوزون بسهولة مع المركبات العضوية غير المشبعة ، وتعتبر إمكانية إزالة الأوزون بسهولة للمركبات الفينولية، بالإضافة إلى إزالته للون الناتج عن المواد العضوية سبب انتشار الأوزون لمعالجة المياه السطحية.
- تتفاعل الجذور الحرة الناتجة عن تحلل الأوزون بشكل فعال مع كل أنواع المواد العضوية، وأحياناً قد تؤدي إلى تأكسد ذاتي لأنواع عديدة من المواد العضوية وبشكل خاص تلك المتواجدة في مياه الصرف الصحي.

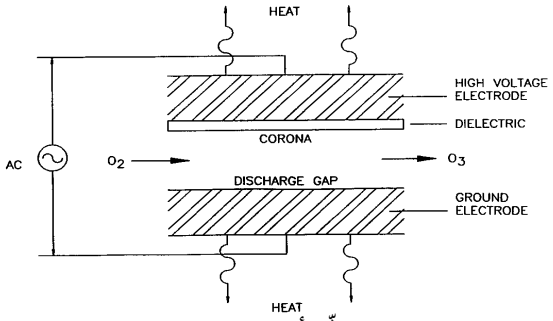
إن فعالية الأوزون في معالجة مياه الصرف تمكننا من تصنيفه على أنه مركب مؤكسد قوي وقاتل للجراثيم وهي نفس الخواص المميزة للكلور، لذلك يقوم الكثير من الأخصائيين بوضع هاتين الخاصتين في مجال المنافسة بين الكلور والأوزون، إلا أن هذه المقارنة ليست دقيقة لأن آلية التطهير لكل منهما تختلف لحد ما عن الآخر، كما يجب التأكيد على أن الأوزون والكلور

يمكن أن يعملان بطريقة يتمم أحدهما الآخر، إذ يؤدي كل منهما بعض المهام والوظائف بشكل أكثر فعالية من الآخر ،حيث يتمتع الأوزون بصفتين متميزتين أساسيتين وهما أن الأوزون مركب ذو فعالية أكسدة عالية وقدرة كبيرة في إبادة الفيروسات،حيث تبين الدراسات الحديثة أن التطهير باستخدام الأوزون هو النتيجة المباشرة لتحلل الجدار الخلوي البكتيري، وهو ما يعرف بظاهرة التفسخ والانحلال، بينما يوفر الكلور إمكانية تأمين المتبقي اللازم للتلوث الثاني.

اقترح "ترسيل" طريقة بديلة للطرائق التقليدية وهي المعالجة المسبقة بالأوزون وما يتبعها من تخثير وترسيب وترشيح ومن ثم التطهير بالكلور. فأظهرت هذه الطريقة فوائد كثيرة لهذه الطريقة (المعالجة المسبقة بالأوزون مع المعالجة اللاحقة بالكلور للتطهير النهائي) مثل: تناقص كمية الأملاح بشكل تدريجي، والكفاءة العالية في القضاء على الفيروس، والكفاءة العالية في إزالة اللون والعكارة والكفاءة العالية في إزالة المواد العضوية، والكلفة الأقل للمعالجة.

آلية إنتاج الأوزون:

يجري إنتاج الأوزون بالتفريغ الهالي، المَعروف كذلك بالشحن الكهربائي الصامت، والمكون من معبر للغاز الحاوي على الأوكسجين خلال قطبين كهربائيين فصلا بفجوة عازلة وأخرى مشحونة. تطبق الفولطية على الأقطاب الكهربائية مسببةً جريان الكتروني خلال فجوة الشحن. تقوم هذه الألكترونات بتزويد جزيئات الأوكسجين المشاركة بالطاقة مما يقود إلى تشكيل الأوزون.

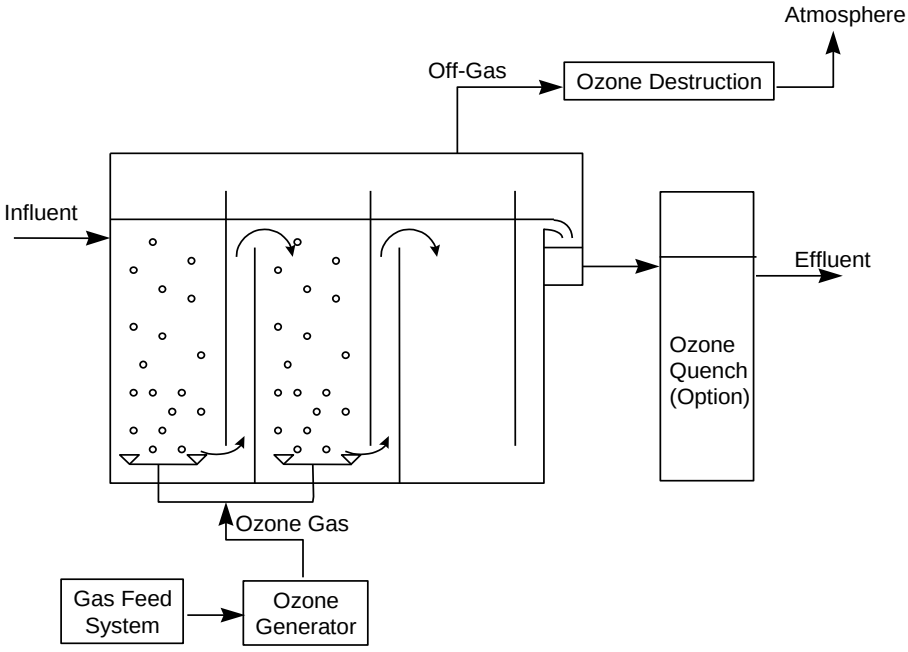


مولّد أوزون نموذجيي

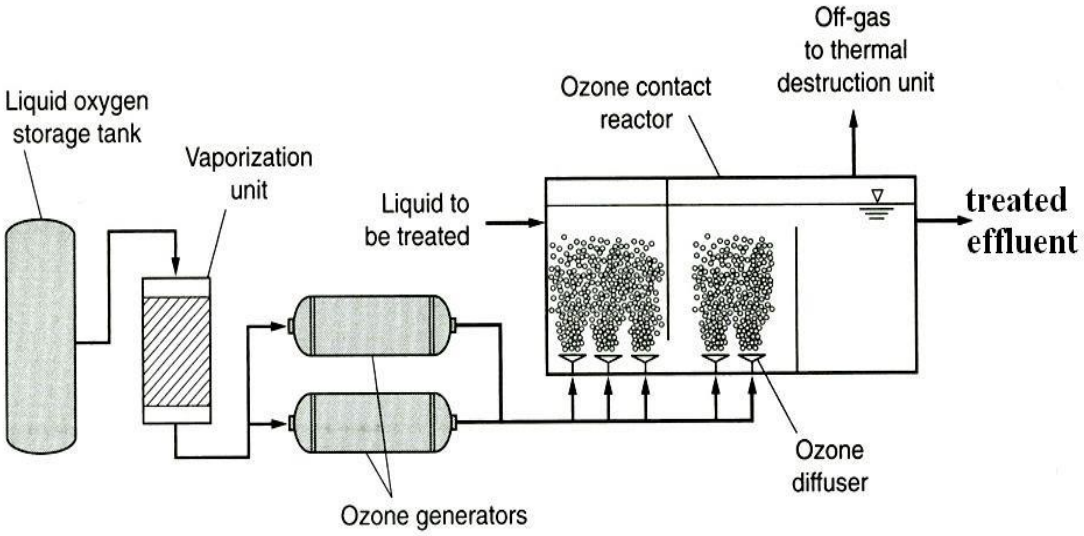
يظهر الشكل التالي نظام معالجة المياه بالأوزون والمكون من أربعة عناصر أساسية : نظام التغذية بالغاز gas feed system، مولّد الأوزون ozone generator، نظام تأمين التماس مع الأوزون ozone contactor ،ونظام تدمير الغاز الخارج من المحطة off-gas destruction system. يقوم نظام التغذية بالغاز بتزويد مولّد الأوزون بالأوكسجين الجاف النظيفِ. ينقل نظام تأمين التماس الغاز الغني بالأوزونُ إلى المياه الخاضعة للمعالجة ويؤمن زمن التماس الخاص بالتطهير (أَو التفاعلات الأخرى). وبما أن الأوزون غاز سام لدى خروجه بتراكيز مرتفعة إلى الهواء لذا لا بد من تدمير الأوزون المتبقي مع الغاز كخطوة نهائية للعملية. تملك بعض المحطات نظام تدوير الأوزون المتبقي مع الغاز بإعادته إلى منطقة الغاز الغني بَالأوزون، أي إلى غرفة التماس الأولى بهدف تَخفيض احتياج الأوزون في الغرف اللاحقة . كما تملك بعض المحطات غرفة لإزالة الأوزون المتبقي مع المياه.

لا بد من معالجة الهواء الداخل إلى جهاز توليد الأوزون بشكل مسبق وذلك بهدف تخليصه من الرطوبة والشوائب المتواجدة فيه وخصوصاً الغبار.فوجود بقايا الرطوبة ضمن الهواء ستؤدي إلى ظهور الشحنات الشرارية، وتخفض بشكل كبير مؤشرات عمل أجهزة الإنتاج ،وبالتالي تنخفض إنتاجية الأوزون وكذلك زيادة مصروف الطاقة بحدود 4 مرات مقارنةً مع إمداد الهواء الجاف. يبدي الأوزون ومحاليله المائية عدائيةً كبيرةً للفولاذ والحديد الزهر والنحاس والمطاط والإيبونيت، وبزيادة تواجد الرطوبة في الهواء المعد لإنتاج الأوزون تزداد عدائية الأوزون المنتج. لتخليص الهواء من الرطوبة يتم إمراره عبر مرشح ماز ممتلئ بمواد مازة كالسيليكا الهلامية، ولتنقية الهواء من الغبار يتم إمراره عبر مرشح خاص. تنتج الحرارة دوماً عن عمليات تنشيف الهواء ،لذلك لا بد من تبريد الهواء الحار بتمريره خلال مبادل حراري أو أن تجري عمليات التبريد في المرشح الماز عن طريق إمداد المياه الباردة عبر أنابيب حلزونية متوضعة في السيليكا الهلامية. تصنع التجهيزات ذات التماس المباشر مع الأوزون من الفولاذ المقاوم للصدأ

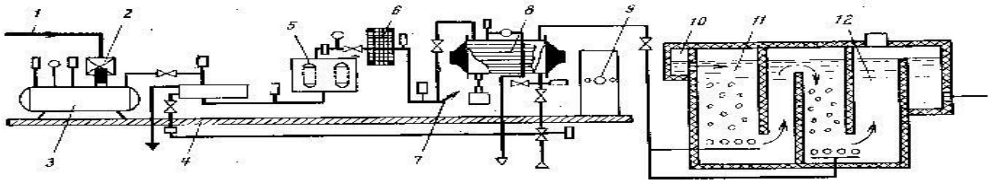
عادةً كما يسمح باستخدام الألمنيوم لهذه الأغراض. ولا يتجاوز العمر التخديمي للتجهيزات المستخدمة هذه 15-10 سنة في حالات الظروف الأمثلية للاستثمار بالنسبة للفولاذ المقاوم للصدأ،أما بالنسبة للألمنيوم فلا يتجاوز هذا العمر 7-5 سنوات.



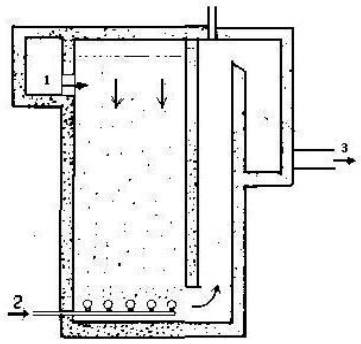
Simplified Ozone System Schematic



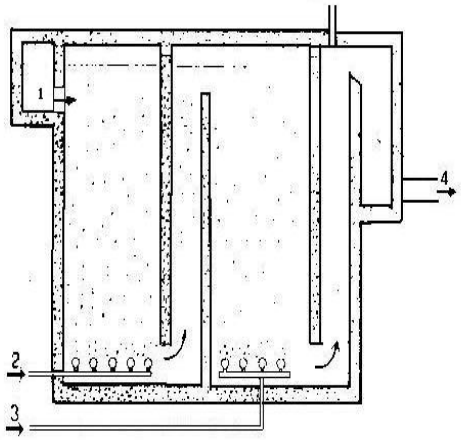
Typical flow diagram for the application of ozone for disinfection.



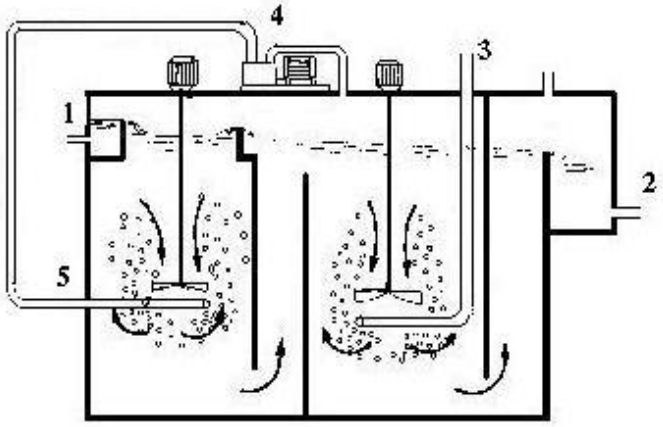
مخطط عام لمحطة تطهير المياه بالأوزون : 1–إمداد الهواء من المضخة 2–مرشح هوائي 3–مبادل حراري 4–مزيل الدهون 5–مرشح امتصاصي حاوي على فحم منشط حبيبي GAC 6– ماز من نالسيليكا الهلامية 7–مرشح قماشي 8–جهاز توليد الأوزون 9–بلوك الأتمتة 10–مدخل المياه المعالجة 11–خزان التماس 12–مخرج المياه بعد المعالجة.



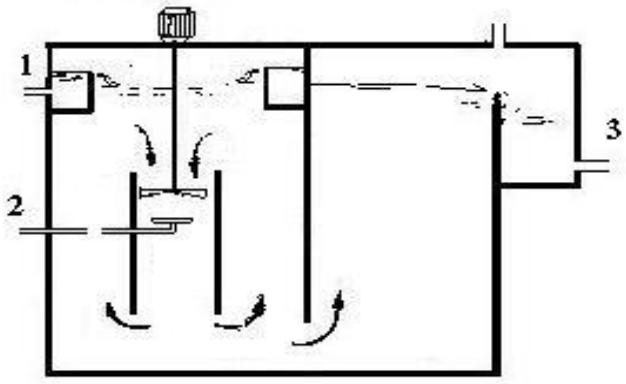
مخطط خزان التماس ذو حجرة التماس الواحدة للأوزون مع المياه .1–مدخل المياه 2–مدخل الأوزون 3–مخرج المياه بعد المعالجة.



مخطط خزان ذو حجرتي التماس.1–مدخل المياه 3,2–مدخل الأوزون 4–مخرج المياه بعد المعالجة.



مخطط الخزان التماسي المزود بنظام تدوير الهواء الحاوي على تركيز متبقي لأوزون. 1–مدخل المياه 2–مخرج المياه بعد المعالجة.3–مدخل الأوزون4–مضخة إرجاع الهواء الحاوي على متبقي الأوزون 5– مدخل إرجاع الهواء الحاوي على متبقي الأوزون.



المخطط النموذجي لعمل محطة حقن الأوزون 1–مدخل المياه 2–محقن الأوزون 3–خزان التماس 4–مخرج المياه بعد المعالجة.

التطهير باستخدام اليود:

لم يستخدم اليود لأغراض تطهير مياه الشرب، إذ أنه يعطيها طعماً دوائياً غير مرغوب فيه، إلا أنه استخدم بشكل فعال لتطهير مياه أحواض السباحة منذ عام 1963، يجري الإحساس برائحة اليود عندما تتجاوز تراكيزه 1.5 mg/l . يساعد تواجد الكلورأمين في المياه أثناء المعالجة على الحفاظ على قدرة اليود كمؤكسد ضعيف حتى لحظة غياب المؤكسد القوي.

وتتم حلمهة اليود في الماء على الشكل التالي:

$$I_2 + H_2O \rightarrow HOI + HI$$

$$HOI \rightarrow H^+ + OH^-$$

ويعتبر الحمض اليودي (HOI) أكثر فاعلية من اليود (I_2) بأربع مرات إلا أنه أقل فاعلية من الحمض الهيبوكلوريتي (HOCl).

يعتبر اليود مبيد فعال للفيروسات وتزداد هذه الفعالية في درجة $pH > 8$ إلا أنه يتفاعل بشكل بطيء مع المركبات العضوية، بالإضافة لكلفته العالية.

التطهير باستخدام برمنغنات البوتاسيوم:

استخدمت برمنغنات البوتاسيوم Potassium permanganate في العالم منذ عام 1913، إلا أن استخدامها لم يشيع كمطهر في محطات التنقية وإنما كمعقم لتنظيف أنابيب الشبكات ،كما استخدمت لإزالة المنغنيز من المياه.

يعتبر استخدام برمنغنات البوتاسيوم فعالاً في إزالة لون وطعم ورائحة المياه وخصوصاً بصورة تلك التي تسببها المواد العضوية والأحياء المائية والطحالب، وتتراوح الجرعة المستعملة لهذا الغرض 0.05-0.1 mg/l، بينما تقدر الجرعة المستخدمة لأغراض التطهير بحدود 4-16 mg/l .تزداد الفعالية التطهيرية للبرمنغنات في ظروف pH=5.9-7.4 .

يشيع بشكل كبير استخدام البرمنغنات بشكل مشترك مع الكلور الفعال في تطهير المياه،حيث تزداد القدرة التطهيرية للكلور بإضافة البرمنغنات إلى المياه المعالجة قبله أو بعده.

ثاني أوكسيد الكلور

يعتبر ثاني أوكسيد الكلور كالأوزون والكلور مؤكسد بيولوجي وليس سمّ أيضي. هذا يعني بأنّ ثاني أوكسيد الكلور يقتل الكائنات الحيّة المجهرية بعرقلة نقل المواد المغذّية عبر جدار الخلايا، ليس بعرقلة العملية الأيضية.

يعتبر ثاني أوكسيد الكلور أكثر المؤكسدات انتقائية. يعتبر كلا من الأوزون والكلور أكثر نشاطاً من ثاني أوكسيد الكلور، ويتم استهلاكهما من قبل أغلب المركّبات العضوية. ثاني أوكسيد الكلور يتفاعل فقط مع مركّبات الكبريت المرجعة، الأمينات الثانوية والثالثية، وبعض العضويات المرجعة والنشطة جداً مما يسمح للجرعات الأخفض بكثير منه بتحقيق متبقي أكثر استقراراً من الكلور أو الأوزون. يمكن استعمال ثاني أوكسيد الكلور بفعالية كبيرة لدى التحميل العضوي الأعلى بكثير من الأوزون أو الكلور بسبب إصطفائيته.

لثاني أوكسيد الكلور فوائد أكثر أهمية من الكلور منها :

1. إنّ الكفاءة المضادة للبكتريا لا تتأثّر نسبياً بقيم الـ pH بين 4 و 10
2. ثاني أوكسيد الكلور أفضل بشكل واضح من الكلور في قتل الأبواغ، والفيروسات والكائنات الحية الممرضة
3. إنّ زمن التماس المطلوب لثاني أوكسيد الكلور أخفض وقابلية انحلاله أكبر
4. لا فعالية صدئية مرتبطة بالتراكيز العالية للكلور، مما يخفّض تكاليف الصيانة بعيدة المدى
5. ثاني أوكسيد الكلور لا يتفاعل مع النشادر أو الأمونيا
6. يحطّم Trihalomethanes THM ويزيد التخثير
7. يحطم ثاني أوكسيد الكلور الفينولات ولا يشكل معها رائحة خاصة
8. ثاني أوكسيد الكلور أفضل من الكلور في إزالة مركّبات الحديد والمنغنيز وخصوصاً في ارتباطاتها المعقّدة

بيروكسيد الهيدروجين اطلاع

يعرف أكثر الناس بيروكسيد هيدروجين كمركّب لتشقير الشعر، وهو مركب يمكن أن يستخدم أيضاً لتطهير الماء. إكتشف لويس ثينارد بيروكسيد الهيدروجين في العام 1818. يتركب بيروكسيد الهيدروجين من ذرّتي هيدروجين وذرّتي أوكسجين.

تحتوي جزيئة بيروكسيد الهيدروجين ذرّة أوكسجين إضافية واحدة مقارنة مع جزيئة الماء الأكثر استقراراً. تكسر الرابطة بين ذرّتي الأوكسجين والتي تسمّى رابطة البيروكسيد بينما تتشكل جذور H–O والتي تتفاعل بسرعة بالمواد الأخرى، بينما تتشكل جذور جديدة لتحدث سلسلة جديدة من التفاعلات. في خمسينات القرن الماضي استخدم بيروكسيد الهيدروجين لتطهير مياه الشرب نظراً لفعاليته المضادة للبكتريا العالية ولأكسدته القوية، أما في الوقت الحاضر فلا يستخدم بيروكسيد الهيدروجين في معالجة مياه الشرب منفرداً بل بشكل مشترك مع الأوزون أو الفضة أو الأشعة فوق البنفسجية.

بيروكسيد الهيدروجين المحفز هو مؤكسد أقوى من ثاني أوكسيد الكلور(ClO_2) والكلور (Cl_2) وبرمنغنات البوتاسيوم($KMnO_4$) حيث بمساعدة المحفزات يمكن أن يتحوّل بيروكسيد هيدروجين إلى جذور هيدروكسية hydroxyl radicals

Table 1: Oxidation potentials *of various oxidizers*

Oxidizer	Oxidation potential
fluorine	3,0
Hydroxyl radicals	2,8
ozone	2,1
hydrogen peroxide	1,8
potassium permanganate	1,7
chlorine dioxide	1,5
chlorine	1,4