

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم التطبيقية

قسم: الهندسة المدنية و الري



مذكرة نهاية الدراسة

لنيل شهادة الماستر في الري

تخصص: هندسة المياه.

الموضوع :

نزع أيونات الفلوريد من المياه الصالحة للشرب في
منطقة ورقلة باستعمال الجير و كبريتات الالمنيوم.

إعداد الطالب:

بلعالم عبد اللطيف

نوقشت علنيا بتاريخ: 2017/05/28

امام اللجنة المكونة من:

رئيس اللجنة.

المناقشة.

المؤطر.

ماجستير ري حضري بجامعة ورقلة

أستاذة مساعدة (أ) بجامعة ورقلة

أستاذ مساعد (أ) بجامعة ورقلة

الأستاذ: مخلوفي نبيل

الأستاذة: بوزيان لمياء

الأستاذ: باوية قيس

دفعة 2016 / 2017

شكر وتقدير

الحمد و الشكر لله على نعمه التي لا تعد و لا تحصى،

و الصلاة و السلام على سيدنا محمد

و على آله و صحبه أجمعين.

و بعد؛

أتوجه بالشكر الجزيل و عظيم الامتتان و التقدير إلى الأستاذ: باوية قيس،

الذي لم يبخل علي بالتوجيه و النصح، لإنجاز هذا العمل المتواضع،

دون أن أنسى كل أساتذة قسم الري و الهندسة المدنية

بجامعة قاصدي مرباح.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الى كل من ساعدني

من قريب أو بعيد،

و خاصة المسؤولين و العاملين بمخبر الجزائرية للمياه بورقلة،

و مخبر Géosciences ورقلة.

الفهرس

الصفحة	العنوان
01.....	مقدمة عامة.....

الجزء النظري

الفصل الاول: تقديم عام لمنطقة الدراسة

02	1 مقدمة الفصل.....
02	2 الوضعية الجغرافية.....
02	3 الوضعية المناخية.....
03	3 - 1 الحرارة.....
03	3 - 2 التساقطات.....
03	3 - 3 الرطوبة.....
04	3 - 4 الرياح.....
04	3 - 5 التبخر.....
04	4 التضاريس.....
04	5 الوضعية الجيولوجية.....
04	6 الوضعية الهيدروجيولوجية.....
05	خلاصة الفصل.....

الفصل الثاني: خواص المياه الصالحة للشرب

06	1 مقدمة الفصل.....
06	2 تعريف الماء النقي.....
06	3 المنابع المائية.....
06	4 الماء و صحة الانسان.....
07	5 معايير المياه الصالحة للشرب.....
07	6 مواصفات المياه الصالحة للشرب.....
08	7 الآثار الصحية لبعض المواد التي قد توجد بالمياه.....
08	8 تلوث المياه.....
08	خلاصة الفصل.....

الفصل الثالث: عموميات حول الفلوريد

09	1 تمهيد
09	2 لمحة تاريخية عن الفلوريد
10	3 تعريف الفلوريد
11	4 خصائص الفلوريد
11	4 - 1 الخصائص الفيزيائية
12	4 - 2 الخصائص الكيميائية
13	4 - 3 مركبات الفلوريد
14	5 منشأ الفلوريد
15	6 تأثيرات الفلوريد
15	6 - 1 تأثيرات على الاسنان
15	6 - 2 تأثيرات على العظام
16	6 - 3 تسمم الهيكل العظمي
16	6 - 4 الفلوريد و السرطان
16	6 - 5 الفلوريد و أثره على الأغشية المخاطية
16	6 - 6 تأثيرات أخرى
17	6 - 7 تأثيره على البيئة
17	7 الفلوريد في غذاء الانسان
17	8 المعايير العالمية لتركيز الفلوريد
17	8 - 1 معايير منظمة الصحة العالمية (OMS)
17	8 - 2 معايير الاتحاد الاوروبي و فرنسا
18	8 - 3 المعايير الامريكية
18	8 - 4 المعايير الكندية
18	9 تركيز الفلوريد في بعض المناطق الجزائرية
18	خلاصة الفصل

الفصل الرابع: تقنيات تخفيض الفلوريد

19	1 مقدمة الفصل
19	2 تقنيات تخفيض الفلوريد
19	2 - 1 المعالجة الكيميائية بالتترسيب (الجير، كبريتات الكالسيوم و كلوريد الكالسيوم)
19	أ - التترسيب باستعمال الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$
20	ب - التترسيب باستعمال كبريتات الكالسيوم $Ca(SO_4)$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$
20	2 - 2 المعالجة الفيزيوكيميائية بالتخثير و الدمج
20	أ- عملية التخثير (Coagulation)
21	ب- عملية التلييد (floculation)
21	2 - 3 المعالجة بالامتزاز
22	أ- الإمتزاز على الكربون المنشط
22	ب- الإمتزاز على الألومين المنشط
23	ج- الامتزاز على الشب (l'alun)
23	2 - 4 المعالجة بتقنية الأغشية
23	أ- التناضح العكسي (Reverse Osmoses R.O)
25	ب- الديليزة (الفصل أو الفرز)
26	ج- الديليزة (الفصل أو الفرز) المعكوسة الكهربائية (Electro-Dialysais)
27	د- الترشيح المتناهي (Nano Filtration)
28	2 - 5 المعالجة بتقنية التبادل الايوني
28	أ- التبادل الايوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم
29	ب- التبادل الايوني على الراتجات الاصطناعية
29	2 - 6 المعالجة بتقنية Nalgonda
30	خلاصة الفصل

الفصل الخامس: طرق تحديد كمية الفلوريد

31	1 مقدمة الفصل
31	2 طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء
31	2 - 1 طريقة زركونيوم و إروكروم - سيانين R
31	أ. تقنية دون تقطير
33	ب. تقنية بالتقطير
34	2 - 2 طريقة الأليزارين و نترات الانثان
37	2 - 3 طريقة بالتدفق المستمر

38	2 - 4 الطريقة الكمونية (طريقة فرق الجهد).....
40	خلاصة الفصل.....

الجزء التطبيقي

الفصل السادس: تقنيات تخفيض الفلوريد

41	1 مقدمة الفصل.....
41	2 أخذ عينات الماء.....
41	3 تحضير العينات.....
41	أ- إضافة الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$
41	ب- إضافة كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$
42	4 معايرة أيون الفلوريد.....

الفصل السابع: النتائج و التحاليل

44	1 مقدمة الفصل.....
44	2 نتائج التحاليل الفيزيوكيميائية.....
44	2 - 1 الخصائص الفيزيوكيميائية قبل المعالجة.....
44	2 - 2 الخصائص الفيزيوكيميائية بعد المعالجة بالجير $[Ca(OH)_2]$
46	2 - 3 الخصائص الفيزيوكيميائية بالمعالجة بالجير $[Ca(OH)_2]$ و كبريتات الامونيوم $[Al(SO_4)_3]$
46	2 - 3 - 1 إضافة 10 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$
48	2 - 3 - 2 إضافة 20 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$
49	2 - 3 - 3 إضافة 30 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$
51	2 - 3 - 4 إضافة 50 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$
52	2 - 3 - 5 إضافة 100 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$
55	3 الدراسة الاقتصادية.....
55	خلاصة الفصل.....
56	الخلاصة العامة.....

الجزء النظري

الفصل الاول: تقديم عام لمنطقة الدراسة

جدول (01). المعطيات المناخية المتوسطة لمنطقة ورقلة سنتي (2015-2016) 03

الفصل الثالث: عموميات حول الفلوريد

جدول (02). أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد 11

جدول (03). الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلوريد 14

جدول (04). نسبة تسمم الاسنان بالفلوريد لسكان شمال الصحراء الجزائرية 18

الفصل الرابع: تقنيات تخفيض الفلوريد

جدول (05). قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد 21

الفصل الخامس: طرق تحديد كمية الفلوريد

جدول (06). المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الزركونيوم و الإروكروم-سيانين R 32

جدول (07). المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الأليزارين و نترات الانثان 36

جدول (08). المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الطريقة الكمونية 39

الجزء التطبيقي

الفصل السابع: النتائج و التحاليل

جدول (09). الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه بئر مركب المخادمة 1 44

جدول (10). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة $[Ca(OH)_2]$ 44

جدول (11). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 10 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ 46

جدول (12). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 20 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ 48

جدول (13). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 30 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ 49

جدول (14). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 50 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ 51

جدول (15). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 100 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ 53

جدول (16). تكلفة تخفيض الفلوريد لـ 1 م³ من مياه مركب المخادمة 1 55

الجزء النظري

الفصل الاول: تقديم عام لمنطقة الدراسة

شكل (01). الحدود الجغرافية لولاية ورقلة..... 02

الفصل الثاني: خواص المياه الصالحة للشرب

شكل (02). دورة الماء في الطبيعة..... 06

الفصل الثالث: عموميات حول الفلوريد

شكل (03). الصورة تمثل العالم مواسان..... 10

شكل (04). جهاز مواسان لعزل الفلوريد..... 10

شكل (05). الجدول الدوري للعناصر..... 11

شكل (06). صورة توضح تسمم الاسنان بالفلوريد..... 15

الفصل الرابع: تقنيات تخفيض الفلوريد

شكل (07). عملية التخثير (Coagulation)..... 20

شكل (08). تمثيل تخطيطي لعملية الديليزة الكهربائية..... 26

شكل (09). الترشيح المتماهي..... 27

الفصل الخامس: طرق تحديد كمية الفلوريد

شكل (10). يوضح جهاز التقطير..... 33

الجزء التطبيقي

الفصل السادس: الطرق و الأدوات

شكل (11). جهاز قياس الناقلية (Conductimètre)..... 42

شكل (12). جهاز قياس pH (pH mètre)..... 42

شكل (13). جهاز قياس تركيز الفلوريد Spectrophotomètre DR2800 (جهاز المطياف فوق بنفسجي)..... 42

شكل (14). تحضير العينات..... 42

الفصل السابع: النتائج و التحاليل

- شكل (15). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 45
- شكل (16). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 45
- شكل (17). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 45
- شكل (18). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 46
- شكل (19). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 47
- شكل (20). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 47
- شكل (21). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 48
- شكل (22). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 49
- شكل (23). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 49
- شكل (24). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 50
- شكل (25). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 50
- شكل (26). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 50
- شكل (27). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 51
- شكل (28). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 52
- شكل (29). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 52
- شكل (30). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$ 53
- شكل (31). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 54
- شكل (32). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير $Ca(OH)_2$ 54

مقدمة عامة

مقدمة:

تعاني بعض البلدان من ندرة المياه الصالحة للشرب ذات الخصائص الجيدة، مما يحتم اللجوء الى الاعتماد على المياه الجوفية و التي عادة ما تكون ذات نسبة عالية من الفلوريد و هو عنصر ذو أهمية صحية للإنسان لنمو وصيانة العظام ومنع تسوس الأسنان، يتواجد أساسا في الماء و بعض المواد الغذائية، نسبته المعتدلة المحددة كأقصى حد من طرف المنظمة العالمية للصحة 1,5 ملغ / لتر مفيدة للصحة، بينما النسب الأعلى أو الأقل لها آثار سلبية على الصحة، فالنقص عن النسبة المحددة يسبب تسوس الأسنان، وهشاشة العظام، أما الزيادة عن النسبة المحددة بـ 1,5 ملغ / لتر تسبب التسمم بالفلوريد، الذي يظهر في شكل شرائح بيضاء على الأسنان، أو بقع قاتمة و خطوط، وزيادة كثافة العظام وظهور حالات تشوه.

يعتبر ارتفاع نسبة الفلوريد في الماء مشكلة عالمية، و الجزائر من بين الدول التي تعاني من هذه المشكلة في مناطق شمال الصحراء و خاصة الجنوب الشرقي (ورقلة ، تقرت ، الوادي و بسكرة) حيث بينت التحاليل الفيزيوكيميائية للمياه، أن مستويات الفلوريد غالبا ما تتجاوز المعايير المحددة من طرف المنظمة العالمية للصحة (OMS)، مما يزيد احتمالية خطر التسمم بالفلوريد، خاصة مع الأخذ بعين الاعتبار خصوصية النظام الغذائي للمنطقة و الاستهلاك الكبير للشاي و التمر..... إلخ (المواد الغنية بالفلوريدات)، وهذا ما يسبب مشكلات صحية.

و قد اخترنا منطقة ورقلة نموذجا، لدراسة إمكانية معالجة و نزع الفلوريد الزائد باستعمال الجير و كبريتات الالمنيوم من المياه الصالحة للشرب، قسمت الدراسة إلى سبعة فصول و هي:

الفصل الأول : تقديم عام لمنطقة الدراسة.

الفصل الثاني : خواص المياه الصالحة للشرب.

الفصل الثالث : عموميات حول الفلوريد.

الفصل الرابع : تقنيات تخفيض الفلوريد.

الفصل الخامس : طرق تحديد كمية الفلوريد.

الفصل السادس: الطرق و الادوات.

الفصل السابع : التحاليل و النتائج.

الجزء النظري

الفصل الأول:

تقديم عام لمنطقة الدراسة

I-1 مقدمة الفصل:

سيتم التطرق في هذا الفصل إلى التعريف بمنطقة الدراسة و هي ولاية ورقلة، حيث سنقوم بتقديم نظرة موجزة حول الوضعية الجغرافية، المناخية، الجيولوجية و الهيد و جيولوجية.

I - 2 الوضعية الجغرافية:

تقع ولاية ورقلة في الجنوب الشرقي، على خط عرض (31° 58' شمالا) وخط طول (5° 20' شرقا)، تغطي مساحة حوالي 163.230 كم²، بلغ مجموع سكان الولاية 666 655 ساكن، الى غاية 2016/12/31 [01] ، تبعد حوالي 820 كم عن الجزائر العاصمة، وهي تعتبر إحدى أهم الولايات في الجزائر و ذلك لموقعها الاستراتيجي.



الشكل (01): الحدود الجغرافية لولاية ورقلة.

حدودها :

- ✓ شمالا: ولايات الجلفة، الوادي و بسكرة.
- ✓ شرقا: تونس.
- ✓ جنوبا: ولايتي تمنراست و اليزي.
- ✓ غربا: ولاية غرداية.

I - 3 الوضعية المناخية:

يتميز المنطقة المناخ الصحراوي الذي يكون جافا و حارا صيفا، بارد شتاء، مع تساقط بعض الامطار القليلة في فترات متباعدة و بكميات قليلة في أغلب الاحيان، و الجدول التالي يبين المعطيات المناخية لمنطقة ورقلة لسنتي (2015-2016)، حسب الديوان الوطني للإرصاد الجوية بورقلة:

جدول (01): المعطيات المناخية المتوسطة لمنطقة ورقلة سنتي (2015-2016). [01]

التبخر (mm)	الرياح Vmax(m/s)	الرطوبة Hr(%)	التساقطات P(mm)	درجات الحرارة(°C)		الشهر
				T max	T min	
114,4	17,5	44,95	0	22,3	1,65	جانفي
139	14	39,75	11,9	28,9	4,65	فيفري
209,15	14	31,2	3,35	29,75	7,15	مارس
272,55	17	25,15	0,5	36,6	11,95	أفريل
361,2	20	19,45	0	41,6	15,6	ماي
422,5	9,5	19,1	0	43,95	22	جوان
416,4	12,5	17,7	0	44,8	24,95	جويلية
419,85	22,5	22	0	44,1	26,2	أوت
267,85	15	31	2,3	41,2	20,6	سبتمبر
218,7	19,5	35,9	2,15	35,6	16	أكتوبر
127,95	12	47,05	0,35	27,9	7,95	نوفمبر
80,25	11	61,35	2,25	22,55	3,4	ديسمبر

I-3-1 الحرارة:

مناخ منطقة ورقلة، صحراوي جاف، ودرجات الحرارة بها مرتفعة صيفا، وتنخفض شتاء، و لاسيما أثناء الليل، فالمناخ هنا قاري يتميز بفوارق حرارية يومية وفصلية معتبرة، و حسب معطيات الديوان الوطني للأرصاد الجوية (2015-2016) تصل درجة الحرارة المتوسطة الشهرية العظمى إلى 44,8 م° في شهر جويلية.

I-3-2 التساقطات:

تساقط الامطار على المنطقة يعتبر ضعيف جدا في أغلب السنوات، إلا في بعض الحملات المتباعدة و الغير منتظمة، و حسب جدول الديوان الوطني للأرصاد الجوية (2015-2016) القيمة القصوى الشهرية المتوسطة لا تتعدى 11,9 ملم في شهر فيفري، وهي كغيرها من المناطق الصحراوية، تفتقر للغطاء النباتي الطبيعي، ولكنها بالمقابل غنية ببساتين النخيل.

I-3-3 الرطوبة:

الرطوبة النسبية للهواء متوسطة عموما، و حسب معطيات الديوان الوطني للأرصاد الجوية (2015-2016) تصل إلى الحد الأقصى المتوسط في ديسمبر شهر 61,35% و الأدنى في جويلية 17,7%.

I-3-4 الرياح:

تهب على منطقة ورقلة رياح في أغلب الاوقات، و هي عموما جافة و ضعيفة، و تكون شمالية أو شمالية شرقية، و أحيانا تتحول الى عواصف رملية موسمية تختلف سرعتها من وقت لآخر، وغالبا ما تتسبب في خسائر فادحة تصيب الزرع والماشية، يرحب سكان المنطقة بهذه الرياح لأنها تساعد على تلقيح أشجار نخيلهم، كما يرحبون بالحرارة أثناء النهار لكونها عاملا أساسيا في نضج ثمارها.

I-3-5 التبخر:

تشهد المنطقة كمية تبخر عالية، و هذا راجع للحرارة الشديدة و الرياح القوية السائدة، و حسب معطيات الديوان الوطني للأرصاد الجوية (2015-2016) تصل قيمة التبخر المتوسطة الشهرية العظمى إلى 419,85 مم في شهر أوت.

I-4 التضاريس:

بحكم الموقع الاستراتيجي المميز يلاحظ أن تضاريس ولاية ورقلة تتميز بوجود عرق شرقي كبير من الرمال يرتفع حتى (200 م) ، ويمتد إلى حوالي ثلثي مساحة الولاية ويظهر بالخصوص في الجنوب والشرق، كما تغطي الحماده قسم كبير من الغرب والجنوب، وهي هضبة حصوية، كما تتواجد بالمنطقة عدة وديان أهمها وادي ميه في الجنوب ووادي ريغ في الشمال، وتظهر في الحدود الغربية للولاية سهول تمتد من الشمال إلى الجنوب، و منخفضات تتواجد بالخصوص في منطقة وادي ريغ.

I-5 الوضعية الجيولوجية:

تقع المنطقة ضمن المنخفض الصحراوي الكبير، و تتميز بوجود طبقات رسوبية تكونت عبر عدة عصور (رملية، كلسية، طينية، جبسية...)، كما تعتبر منطقة مستقرة تتعدم فيها الزلازل و الانزلاقات الارضية.

I-6 الوضعية الهيد و جيولوجية:

مدينة ورقلة كباقي المناطق الصحراوية فقيرة من المياه السطحية، و لكن على العكس من ذلك فهي غنية بالمياه الجوفية المتواجدة في طبقات المركب النهائي و المتداخل القاري مختلفة :

✓ الطبقة الميوليوسان (mio-pliocene):

هي طبقة غير إرتوازية، عمقها يتراوح بين 100 و 150 م، درجة حرارة مياهها بين 15 و 25 م°، تستغل غالبا للسقي.

✓ الطبقة السينونيان (Sénonien):

طبقة السينونيان، مياهها باردة، غير ارتوازية، تدفق آبارها يتراوح بين 20 إلى 60 ل/ثا، عمقها يصل حتى 400 م.

✓ الطبقة الالبان (L'albien):

تعتبر الطبقة الرئيسية و تدعى (Nappe continental intercalaire)، فهي تشكل خزان هام في الصحراء الجزائرية، تصل درجة حرارتها إلى 60 م°، و توجد على عمق كبير يصل إلى غاية 1800 م.

خلاصة الفصل:

هذا الفصل خصص للتعريف بمنطقة الدراسة، و خاصة من ناحية الوضعية الجغرافية، المناخية، الجيولوجية و الهيد و جيولوجية في هذه الاخيرة تعرفنا على الطبقات المائية الموجودة، و سنتعرف في الفصل القادم على خصائص المياه عموما، و إمكانية استغلالها للشرب.

الفصل الثاني:

خواص المياه الصالحة للشرب

II- 1 مقدمة:

تطرقنا في الفصل السابق إلى المخزون المائي في المنطقة، و في هذا الفصل سنتطرق إلى خصائص المياه و معايير صلاحيتها للشرب، و تأثيرها على صحة الانسان في حالة تلوثها.

II- 2 تعريف الماء النقي:

يتألف جزيء الماء من ذرتي هيدروجين H وذرة أكسجين واحدة، صيغته الجزيئية (H₂O)، و هو عديم الرائحة و اللون والطعم والصفة، و يكون سائلا عند درجة الحرارة بين الصفر و الـ100 مئوية، أو غازيا على شكل بخار عند درجة الغليان (درجة الغليان 100 م°)، أو صلبا على شكل جليد أو ثلج عند الدرجة أقل من الصفر (درجة التجمد 0 م°)، الماء محلول جيد لكثير من الأجسام الصلبة والسائلة والغازية، و ناقل للكهرباء، كتلته الحجمية، 1000كلغ/م³(1غ/سم³).

II- 3 المصادر المائية:

المصادر المائية في الطبيعة متنوعة، من بينها المياه الجوفية، وهي مياه ترشحت عند تسربها عبر سطح الأرض، ويمكن ضخها بسهولة وهذا بحفر الآبار، وهناك ما يصعد من تلقاء نفسه مثل الآبار الارتوازية، وهي عادة صالحة للشرب، تمثل هذه المياه 3% من حجم الماء على الأرض، أغلبها قريبة من السطح، ولها أهمية في دورة الماء في الطبيعة.



شكل (02) - دورة الماء في الطبيعة.

II- 4 الماء وصحة الانسان:

يحصل الانسان على الماء عن طريق طعامه وشرابه، حيث يتواجد الماء في كل الأغذية بنسب متفاوتة، ويحتوي على عناصر نافعة، ونقصها يؤدي إلى اضطرابات في الصحة العامة، ويطرح الماء من جسم الانسان كسائل مباشرة عن طريق الكلى، وعبر الفضلات شبه الصلبة، و كذا التنفس كبخار.

II - 5 معايير المياه الصالحة للشرب:

تخضع مياه الشرب لمعايير دولية، تحددها منظمة الصحة العالمية (OMS)، يمكن التعرف على بعضها بواسطة الحواس (اللون، الرائحة، المذاق، المظهر) أما بقية المعايير الأخرى فهي فيزيائية و كيميائية و ميكروبيولوجية. تهدف معايير صلاحية المياه للشرب لحماية الانسان من الامراض والمواد السامة التي تنتشر عن طريقها، مباشرة عند الاستهلاك أو على المدى البعيد، ولضمان هذه الصلاحية يجب التأكد من حماية مصادر المياه من التلوث، و استخدام مواد مطابقة للمواصفات القياسية في معالجة المياه، و كشف أي خطر يهدد سلامة المياه وصحة الانسان واتخاذ الاجراءات اللازمة في حينها.

حسب تقارير منظمة الصحة العالمية فان حوالي 80% من الامراض بدول العالم الثالث يرجع سببها للمياه الملوثة، مثل: الكوليرا والتيفويد و التهاب الكبد...

II - 6 مواصفات المياه الصالحة للشرب:

- مواد ضارة بالصحة يجب أن لا توجد بالمياه وان وُجدت يجب ان لا تتعدى حد محدد مثل :
 - . المبيدات
 - . الاسمدة
 - . المعادن الثقيلة كالرصاص
 - . المواد السامة مثل السيانيد.
 - . الميكروبات الممرضة مثل بكتريا.
- مواد يجب توفرها بالماء لحاجة الجسم لها وهي المعادن الأساسية بجسم الانسان مثل:
 - . الكالسيوم.
 - . الماغنسيوم.
 - . البوتاسيوم.
 - . اليود.
- مواصفات ليس لها آثار صحية ضارة ولكن غير مرغوب في وجودها مثل:
 - . اللون.
 - . العكارة.
 - . الرائحة.

II -7 الأثار الصحية لبعض المواد التي قد توجد بالمياه:

يؤدي وجود بعض العناصر في المياه الى آثار غير مرغوبة على صحة الانسان، فزيادة النترات و النتريت يمكن أن يصل الى حد الاصابة بسرطان المعدة، و يؤثر الرصاص على الجهاز العصبي. الصوديوم يسبب تشنجات بالمخ لدى الاطفال، وله علاقة بارتفاع ضغط الدم، و الحديد له طعم مر يساعد على تكوين البكتيريا، أما المنجنيز و هو أقل المعادن سمية ويسبب طعم و رائحة وعكارة في المياه عند زيادته عن الحد المحدد له، و يؤدي الي اضرار صحية إذا انخفضت نسبة ما يتناوله الانسان منه مما يسبب ضعف النمو و عيوب العظام والجهاز التناسلي. الكلوريدات تساعد علي ذوبان المعادن ومن ثم زيادة نسبتها في المياه، و تسبب اعراض مرضية و تسمم وحالات هبوط القلب، و العكارة تقلل من فعالية الكلور في تعقيم المياه و تساعد على نمو و تكاثر البكتيريا. أما عنصر الفلوريد الذي هو موضوع بحثنا، فان وجوده بتركيز غير مرغوبة يؤدي الى تسمم و تسوس الاسنان، و الم متقطع في العظام والمفاصل و هشاشتها.

II -8 تلوث المياه:

تتعدد مصادر تلوث الماء ونحصر بعضها فيما يلي:

- النشاط المنزلي مثل استعمال المنظفات.
- النشاط الصناعي عند طرح الفضلات يؤدي إلى تلوث مياه الشرب على المديين القريب و البعيد.
- استخدام المبيدات و الأسمدة في النشاط الزراعي وفضلات الحيوانات، يكون تأثير سلبي على صحة الإنسان.
- مقذوفات البواخر من المحروقات وبعضها الفضلات .

خلاصة الفصل:

من خلال هذا الفصل تطرقنا لتحديد مواصفات و خصائص المياه الصالحة للشرب، و التأثيرات التي قد تسببها المياه الغير صالحة على صحة الانسان، و قد نتسبب في هذه التأثيرات بعض المواد توجد في الماء بتركيز أقل أو أكثر من المطلوب، مثل الفلوريد الذي سنتطرق له في الفصول القادمة، و كيفية تخفيض تركيزه.

الفصل الثالث:

عموميات حول الفلوريد

III - 1 تمهيد:

المياه الصالحة لشرب تحتوي على أملاح معدنية، لها تأثير مفيد أو ضار على صحة الانسان حسب درجة تركيزها، و وفقاً لمنظمة الصحة العالمية، فإن أكثر من 15 مليون شخص يموتون كل عام لانهم لا يحصلون على المياه الصالحة للشرب بالكمية الكافية أو يتناولون مياه غير صالحة للشرب، مثل بعض المناطق التي تكون فيها مستويات الفلوريد عالية كالسنغال، كينيا، شمال أفريقيا...

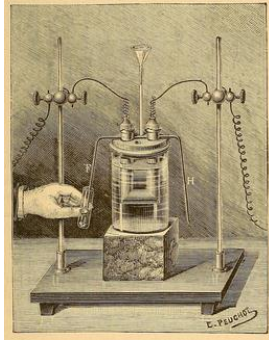
III - 2 لمحة تاريخية عن الفلوريد:

في سنة 1529 وصف عالم التعدين غيورغيوس أغريكولا (Georgius Agricola) معدن الفلوريت كمادة مضافة ملائمة أثناء صهر الفلزات، إذ تعمل على تخفيض نقطة انصهارها أثناء المعالجة، ولتميز تلك الخاصية أطلق أغريكولا الكلمة اللاتينية فلوريس (fluorés) والتي تعني الجريان على صخور الفلوريت، تطوّر الاسم لاحقاً إلى فلورسبار (fluorspar) وبعد ذلك إلى فلوريت (fluorite)، عُرف فيما بعد أنّ تركيب الفلوريت هو من فلوريد الكالسيوم CaF_2 .

استُخدم حمض الهيدروفلوريك منذ أواسط القرن السابع عشر في تتميش الزجاج (معالجته بالحمض)، وكان أندرياس سيغيسموند مارغراف (Andreas Sigismund Marggraf) أول من وصف تلك العملية بشكل مفصل سنة 1764 عندما قام بتسخين الفلوريت مع حمض الكبريتيك ممّا أدى إلى تخريش الإناء الزجاجي الحاوي على المزيج، كرّر العالم كارل فلهلم شيله (Carl Wilhelm Scheele) التجربة سنة 1771 وقام بتسمية الناتج الحمضي باسم حمض الفلورسبار، وفي سنة 1810 اقترح الفيزيائي أندريه ماري أمبير (André-Marie Ampère) ارتباط الهيدروجين مع عنصر مشابه للكور في تركيب حمض الهيدروفلوريك، أمّا همفري ديفي (Humphry Davy) فاقترح تسمية ذلك العنصر - غير المعروف آنذاك - باسم fluorine وذلك من حمض الفلوريك، وبذلك استعملت كلمة فليوير لوصف هذا العنصر في العديد من اللغات الأوروبية مع بعض التحويرات البسيطة، و استخدم حرف F كرمز موحد للعنصر . كانت التجارب الأولية على الفلوريد ومركباته خطيرة إلى درجة أنّ العديد من علماء القرن التاسع عشر الذين أجروا تجاربهم على ذلك العنصر أطلق عليهم اسم ضحايا الفلوريد، وذلك بعد التجارب غير الناجحة وغير الموفّقة باستخدام حمض الهيدروفلوريك، تمحورت تجارب الفصل على التحليل الكهربائي للفلوريدات، ولكن ما أعاق عزل عنصر الفلوريد هو كونه عالي التخريش إلى حدّ كبير، وذلك لكلّ من العنصر بحدّ ذاته أو فلوريد الهيدروجين، بالإضافة إلى عدم وجود كهرباء مناسبة لإجراء عملية العزل، اقترح إدموند فريمي (Edmond Frémy) أنّ التحليل الكهربائي لحمض هيدروفلوريك النقي وسيلة مناسبة للحصول على الفلوريد، وقام بتصميم طريقة لإنتاج عينات خالية من الماء (لامائية) من بيفلوريد البوتاسيوم؛ لكنّه وجد أنّ فلوريد الهيدروجين الجاف لا ينقل التيار الكهربائي .

تابع هنري مواسان (Henri Moissan)، والذي كان طالباً سابقاً لفريمي، التجارب في هذا السياق، واكتشف بعد تجارب عديدة و معقدة أنّ مزيجاً من بيفلوريد البوتاسيوم و فلوريد الهيدروجين الجاف يكون ناقلاً للتيار، ممّا يمكّن من إجراء التحليل الكهربائي، من أجل تجنّب حدوث عملية تآكل سريعة لقطب البلاتين في خليته الكهركيميائية قام مواسان

بتبريدها إلى درجات حرارة منخفضة، كما قام باستعمال أقطاب من الإيريديوم، مما مكّنه سنة 1886 من عزل الفلوريد لأول مرة، إلا أن الابخرة الناتجة عن تجاربه أثرت على صحته، و قبل شهرين من وفاته استلم ماسان جائزة نوبل في الكيمياء سنة 1906 كتقدير لأبحاثه عن هذا العنصر .



الشكل(3). الصورة تمثل العالم ماسان شكل (4). جهاز ماسان لعزل الفلوريد.

وفي منتصف القرن التاسع عشر اكتشف الفلور في الدم و النباتات و الفحم و الصخور، بعد أن و جد في العظام و الاسنان و البول و المأكولات سنة 1800م و اقترح استخدامه لتحديد العمر الجيولوجي للحفريات. أما من الناحية الطبية و قبل 1870م فقد كان اعتقاد راسخ بأن الفلور لديه دور في حماية الأسنان من التسوس، وفي عام 1907م أوصى الكيميائي الألماني (Deninger) بأقراص فلوريد الكالسيوم للوقاية من تسوس الأسنان، ولكن فلورة المياه لم تظهر حتى عام 1945 في الولايات المتحدة الأمريكية [2].

III- 3 تعريف الفلوريد:

الفلوريد هو عنصر كيميائي رمزه F، باللاتينية "fluere" و باليونانية "fluein"، على هيئة غاز ثنائي الذرة F₂، له لون أصفر شاحب في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة، وهو غاز سام ذو تأثير سلبي على الكائنات الحية، عدده الذري 9 توزيعه الإلكتروني كما يلي: Z=9 (1s², 2s², 2p⁵) بحيث يملأ إلكترونات الغلاف الداخلي وسبعة إلكترونات الغلاف الخارجي للذرة، أي ينقصها إلكترون واحد لتكمل الغلاف الذري الخارجي، يقع عنصر الفلوريد على رأس مجموعة الهالوجينات في الجدول الدوري، وهو ذو نشاط كيميائي كبير، إذ أنه أكثر عناصر الجدول الدوري كهرسلبية، ويشكّل مركّبات كيميائية مع أغلبها، حتى مع بعض الغازات النبيلة، وتسمّى أملاح عنصر الفلوريد باسم الفلوريدات [3].

تعتبر الفلوريدات العضوية من المواد الثابتة ضد التحلل الحيوي لذلك تصنّف ضمن الغازات الدفيئة التي تسبّب الاحتباس الحراري، بالمقابل يفيد أيون الفلوريد في مقاومة نخر الأسنان، لذلك يضاف بكميّات قليلة إلى تركيب معاجين الأسنان بالإضافة إلى ملح الطعام وماء الشرب في بعض البلدان.

الجدول الدوري للعناصر

المجموعة 1 2 13 14 15 16 17 18

1 H هيدروجين 1.00794 1s¹ 2 He هيليوم 4.002602 1s²

2 3 Li ليثيوم 6.941 1s² 2s¹ 4 Be بيريلايم 9.012182 1s² 2s²

3 11 Na صوديوم 22.989770 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ 12 Mg مغنيسيوم 24.3050 1s² 2s² 2p⁶ 3s²

4 19 K بوتاسيوم 39.0983 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ 20 Ca كالسيوم 40.078 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s²

5 37 Rb روبديوم 85.4678 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s¹ 38 Sr سترانشيوم 87.62 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s²

6 55 Cs سيزيوم 132.90545 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s¹ 56 Ba الباريوم 137.327 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s²

7 87 Fr فرانسسيوم (223) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁶ 7s¹ 88 Ra راديوم (226) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁶ 7s²

الفلزات أشباه فلزات فلزات

الفلزات القلوية الفلزات القلوية الترابية

الفلزات الانتقالية

العناصر الملونة باللون الأسود صلبة، الأزرق سائلة والأحمر غازية، الأخضر المحضرة صناعياً (صلبة).

رمز العنصر العدد الذري اسم العنصر الوزن الذري التوزيع الإلكتروني

1 H هيدروجين 1.00794 1s¹

5 B بورون 10.811 1s² 2s² 2p¹ 6 C كربون 12.0107 1s² 2s² 2p² 7 N نيتروجين 14.0067 1s² 2s² 2p³ 8 O أكسجين 15.9994 1s² 2s² 2p⁴ 9 F فلور 18.9984032 1s² 2s² 2p⁵ 10 Ne نون 20.1797 1s² 2s² 2p⁶

13 Al ألومنيوم 26.981538 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p¹ 14 Si سيلينيوم 28.0855 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p² 15 P فوسفور 30.973761 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ 16 S كبريت 32.065 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴ 17 Cl كلور 35.453 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵ 18 Ar أرجون 39.948 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

31 Ga جاليوم 69.723 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p¹ 32 Ge جيرمانيوم 72.64 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p² 33 As آرسين 74.92160 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p³ 34 Se سيلينيوم 78.96 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁴ 35 Br بروم 79.904 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁵ 36 Kr كrypton 83.798 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶

49 In إنديوم 114.818 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p¹ 50 Sn القصدير 118.710 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p² 51 Sb أنتيمون 121.760 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p³ 52 Te تيلوريوم 127.60 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁴ 53 I يود 126.90447 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁵ 54 Xe زينون 131.293 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶

81 Tl ثاليوم 204.3833 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p¹ 82 Pb الرصاص 207.2 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 83 Bi البزموت 208.98038 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p³ 84 Po البولونيوم (209) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁴ 85 At الأستاتين (210) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁵ 86 Rn الرادون (222) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁶

72 Hf هافنيوم 178.49 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d² 73 Ta تانغستوم 180.9479 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 74 W وولفرام 183.84 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d⁴ 75 Re رينيوم 186.207 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d⁵ 76 Os أوسميوم 190.23 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d⁶ 77 Ir إيريديوم 192.217 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d⁷ 78 Pt بلاتين 195.078 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d⁹ 79 Au الذهب 196.96655 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 80 Hg الزئبق 200.59 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 81 Tl ثاليوم 204.3833 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 82 Pb الرصاص 207.2 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 83 Bi البزموت 208.98038 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p³ 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 84 Po البولونيوم (209) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁴ 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 85 At الأستاتين (210) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁵ 7s² 7p⁶ 5d¹⁰ 86 Rn الرادون (222) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p⁶ 7s² 7p⁶ 5d¹⁰

57 La لانتانوم 138.9055 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 57 58 Ce سيريوم 140.116 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 58 59 Pr بروتينيوم 140.90765 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 59 60 Nd نيوديميوم 144.24 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 60 61 Pm بروميثيوم (145) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 61 62 Sm ساماريوم 150.36 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 62 63 Eu يوربونيوم 151.964 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 63 64 Gd جادولينيوم 157.25 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 64 65 Tb تيربيوم 158.92534 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 65 66 Dy ديسبروسيم 162.500 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 66 67 Ho هولميوم 164.93032 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 67 68 Er إربيوم 167.259 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 68 69 Tm ثولميوم 168.93421 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 69 70 Yb يوروبيوم 173.04 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 70 71 Lu لوتيتيوم 174.967 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 5d¹ 71 89 Ac اكتينيوم (227) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 89 90 Th ثوريوم 232.0381 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 90 91 Pa بروتكتينيوم 231.02891 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 91 92 U يورانيوم 238.02891 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 92 93 Np نبتونيوم (237) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 93 94 Pu بلوتونيوم (244) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 94 95 Am أميريوم (243) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 95 96 Cm كوريوم (247) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 96 97 Bk بيركليوم (247) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 97 98 Cf كاليفورنيوم (251) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 98 99 Es أينشتاينيوم (252) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 99 100 Fm فيرميوم (257) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 100 101 Md ميديوم (258) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 101 102 No نوبليوم (259) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 102 103 Lr لورنسيوم (262) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 4p⁶ 5s² 5p⁶ 6s² 6p² 7s² 7p⁶ 5d³ 103

www.chemistrysources.com

الشكل (5). الجدول الدوري للعناصر.

III - 4 خصائص الفلوريد و مركباته:

III - 4 1 الخصائص الفيزيائية:

الفلوريد عنصر كيميائي يظهر في الحالة الغازية في درجات الحرارة العادية، لونه أصفر فاتح و له رائحة حادة، وهو سام عند الاستنشاق و الابتلاع، وغاز قابل للاشتعال و التهيج، يوجد في القشرة الارضية بنسبة 0,02 %، و يعتبر أكثر العناصر كهروسالبية[4]، أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد مبينة في الجدول التالي:

جدول (02). أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد.

الخاصية	القيمة
الكتلة الذرية (g.mol ⁻¹)	18,998 غ.مول-1
كثافة السائل عند نقطة الغليان (g.cm ⁻³)	1,505 غ.سم-3
نقطة الانصهار (C°)	-219,62
نقطة الغليان (C°)	-188,2
الالفة الالكترونية Kcal/mol	79,6
كمون التشرد ev	17,42
طول الرابطة F-F (A°)	1,42
طاقة التفكك Kcal/mol	38,3
حرارة التبخر Kcal/mol	0,755
الضغط الحرج (atm)	55
درجة الحرارة الحرجة (C°)	-196

إنّ طاقة الرابطة في جزيء الفلوريد F2 هي أقلّ بكثير من نظيراتها في الكلور Cl2 أو Br2 ، وهي مماثلة من حيث الوهن لرابطة البيروكسيد سهلة الفصم، على ضوء ذلك، و بالإضافة إلى الكهرسلبية المرتفعة لهذا العنصر، يمكن تفسير التفاعلية العالية للفلوريد وارتباطه الشديد بالعناصر المغايرة للفلوريد، لذلك فإنّ الفلوريد ينتمي إلى أقوى المؤكسدات الفعّالة عند درجة حرارة الغرفة، إذ يمكن أن يتفاعل مع أغلب المواد، حتى الخامل منها مثل مسحوق الفولاذ، أو شظايا الزجاج أو و التي تتفاعل بسرعة مع غاز الفلوريد على البارد، أمّا الخشب والماء فيشتعلان فوراً عند تعرّضهما إلى تيار من غاز الفلوريد، تؤثر الشروط المحيطة على تفاعل الفلوريد مع الماء، فعند تمرير كمّيات ضئيلة من الفلوريد في الماء البارد يتشكّل بيروكسيد الهيدروجين (الماء الأكسجيني) وحمض الهيدروفلوريك.

بالمقابل فإنّه عند تفاعل كمّيات فائضة من الفلوريد مع كمّيات أقلّ من الماء، أو الجليد أو الهيدروكسيدات يتشكّل الأكسجين وثنائي فلوريد الأكسجين كمنتجات رئيسية .

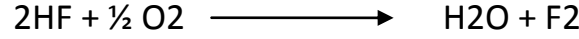
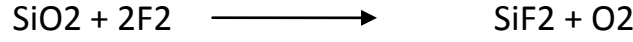
يستطيع الفلوريد أن يتفاعل مع جميع العناصر الكيميائية عدا الهيليوم والنيون، ممّا يعني أنّه يستطيع التفاعل مع الغازات النبيلة الأثقل، فيتفاعل الفلور مع الرادون بسهولة، في حين أنّ تفاعله مع الزينون والكريبتون يتطلب وجود شروط خاصّة، يتطلّب تفاعل عنصر الفلوريد مع الفلزّات شروطاً متفاوتة، فالفلزّات القلوية تسبّب الانفجارات، في حين أنّ الفلزّات القلوية الترابية تبدي فعالية كيميائية عنيفة في حال وجود كمّيات منها، وعلى العموم من أجل تجنّب حالة التخميل الناتجة عن تشكّل طبقات من فلوريدات الفلزّات، ينبغي أن تكون الفلزّات المتبقية مثل الألومنيوم والحديد على شكل مساحيق، في حين أنّ الفلزّات النبيلة تتطلّب وجود غاز الفلوريد بحالة نقيّة عند درجات حرارة تتراوح بين 300-450 س° لتشكّل الفلوريدات الموافقة.

تتفاعل بعض اللافلزّات الصلبة مثل الكبريت والفوسفور بعنف مع الفلور المسيل، كما يتفاعل كبريتيد الهيدروجين و ثنائي أكسيد الكبريت بشكل فوري مع الفلوريد، أمّا حمض الكبريتيك فيتطلّب تفاعله مع الفلوريد درجات حرارة مرتفعة، يتفاعل أسود الكربون مع الفلوريد عند درجة حرارة الغرفة ليعطي فلورو الميثان، أمّا الغرافيت فيعطي مع غاز الفلوريد عند درجات حرارة أعلى من 400 س° مركّب غير ستوكيومترى من أحادي فلوريد الكربون، أمّا عند درجات حرارة أعلى من ذلك فتتشكّل مركّبات فلوروكربون الغازية، أحياناً بشكل انفجاري، يتفاعل كلّ من أحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون مع الفلوريد عند درجة حرارة الغرفة أو أعلى بقليل، في حين أنّ المركّبات العضوية مثل البرافينات وغيرها تتفاعل بعنف وشدّة أكبر، بحيث أنّه حتّى مركّبات هاليد الألكيل كاملة الاستبدال مثل رباعي كلوريد الكربون يمكن لها أن تنفجر، والتي هي عادةً ما تكون غير قابلة للاشتعال، بشكل عنيف وانفجاري يتفاعل غاز الهيدروجين مع الفلوريد، ليشكّل فلوريد الهيدروجين، بالمقابل فإنّ غاز النتروجين يتطلّب وجود تفريغ كهربائي عند درجات حرارة مرتفعة لحدوث التفاعل، ويعود ذلك إلى الرابطة الثلاثية القويّة في جزيء النتروجين، أمّا الأمونياك فيتفاعل بشكل

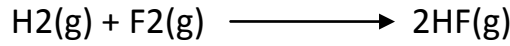
انفجاري، لا يرتبط الأكسجين مع الفلوريد عند درجات حرارة معتدلة، ولا يحدث التفاعل إلا بشروط قاسية بوجود تفريغ كهربائي عند درجات حرارة وضغوط منخفضة، ليعطي منتجات غير مستقرة، والتي سرعان ما تتفكك إلى عناصرها المكوّنة عند التسخين، أمّا الهالوجينات الأثقل من الفلور فتتفاعل بشكل فوري معه.

وعموما يعتبر الفلوريد جسما مؤكسدا قويا ففي وجود الفلوريد تحترق المركبات الثابتة مثل الزجاج (بشكل القطن)

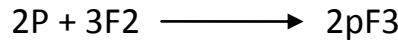
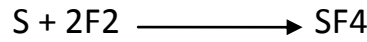
والماء وفق المعادلات الكيميائية التالية[5]:



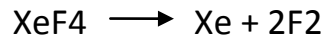
كما يتفاعل الهيدروجين مع الفلوريد في الشروط العادية في الظلام مع انفجار :



كما يتفاعل مع الكبريت والفسفور حتى عند درجة حرارة منخفضة (-190 م °):



يؤكسد الفلوريد الزينون (غاز خامل) ولكنه لا يتفاعل مباشرة مع: He , Ne , Ar :



بدأ استعمال الفلوريد الواسعة منذ فترة قريبة لفصل نظائر اليورانيوم أما في الوقت الحاضر فيستعمل في

اصطناع البوليمرات و يستعمل الفلوريد السائل وبعض مركباته وقودا للمركبات الفضائية .

III - 4 3 مركبات الفلوريد:

تتغير خواص الفلوريدات بحسب تغير طبيعة العناصر و بحسب الأدوار و المجموعات، فإذا كان العنصر

ينتمي الى العناصر القلوية و القلوية الترابية مثل : Na , Mg فان أملاحها تسلك سلوك أساس مثل : MgF₂, NaF ،

و إذا كان العنصر ينتمي الى العناصر الانتقالية مثل: Al، فان الملح المتشكل يسلك سلوكا مذذبا كملح AlF₃

أما إذا كان ضمن المنطقة P في الجدول الدوري مثل : Si, P, S, و Cl فان الأملاح المتشكلة مثل : SiF₄, PF₅,

SF₆ و ClF₅ تسلك سلوكا حمضيا، الجدول التالي يبين أهم خصائص الفيزيائية لبعض مركبات للفلوريد :

الجدول (03). الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلوريد.

الذوبانية (غ/100 غ ماء)	الكثافة (غ/مل)	حرارة التبخر (م°)	درجة الانصهار (م°)	خاصية المركب
0.13	2.64	1693	848.1	LIF
4.22	2.79	1704	995	NAF
92.3	2.48	1502	856	KF
130.6	2.88	1408	775	RBF
-	3.586	1251	682	CSF
1.3×10^{-5}	-	2227	1263	MgF ₂
1.8×10^{-3}	3.18	2500	1418	CaF ₂

تنقسم روابط الفلوريدات إلى ثلاثة أنواع :

- شارديّة : و توجد بشكل بلورات ذات درجة حرارة عالية مثل : NaF, CaF₂.
- مشتركة: و تكون بشكل غازي أو سائل.
- شارديّة مشتركة : و هي المركبات الفاصلة ما بين الشارديّة و المشتركة و غالبا ما تكون متطايرة.

III 5 منشأ الفلوريد :

يقع عنصر الفلوريد ضمن المرتبة 13 بالنسبة لباقي العناصر من حيث وفرته في كوكب الأرض، وفي المرتبة 24 بالنسبة لوفرتة في الكون، يعدّ معدن الفلوريت CaF₂ (معدن يحتوي على 30 ÷ 98 % من فلوريد الكالسيوم)، مصدر التعدين الأساسي للفلورير، إذ يستحصل عليه من خلال عملية التحليل الكهربائي، ومن المعادن الحاوية على عنصر الفلور أيضاً معدن الكريوليت Na₃AlF₆ النادر و هو مركب من الألومنيوم والصوديوم والفلور، والذي يستخدم في علم الفلزات كصهيرة من أجل تخفيض نقطة انصهار الفلزّات أثناء التعدين [6].

III - 6 تأثيرات الفلوريد:

III 6 - 1 تأثيرات على الأسنان:

إن الزيادة في تركيز الفلوريد يجعل الانسان معرض لخطر التسمم بفلور الاسنان (Fluorosis)، بظهور خطوط أو بقع بيضاء خفيفة و غير ملحوظة عند أبسط حالات التسمم، أما في الحالات الحادة للتسمم، فتظهر بقع قاتمة على الاسنان تعرف بخطوط العرجون، مما يؤدي الى ضعف مينا الاسنان، و يسبب هشاشتها و يجعلها قابلة للانكسار و التلف.

التسمم بالفلور هو نتيجة لإعادة ترتيب الفلور في البنية البلورية لمينا الاسنان لأنه في تزايد، نظرا لفعاليتها و قدرته على إحداث تغييرات فسيولوجية داخل الجسم، في التركيزات المنخفضة للفلوريد يقل من حدوث تسوس الأسنان، واثر ذلك يرجع الى ثلاث آليات: تثبيط الايض البكتيري، و تثبيط إزالة التمعن عند وجود الفلوريد على سطح السن خلال التحميض، و يحسن إعادة التمعن من خلال تشكيل طبقة لها ذوبانية منخفضة مماثلة للفلوراياتيت، كما انه يقوي العظام و يساعد على منع كسرها عند كبار السن، وقد أظهرت الدراسات ارتفاع معدلات كل من نخر الأسنان و الكسور عند انخفاض نسبة الفلوريد الطبيعي في الجسم، أما التسمم الفلوري للأسنان فهو داء يصيب أسنان الأطفال الذين يتلقون نسبة زائدة من الفلوريد أثناء نمو الأسنان، الفترة الحرجة للتعرض ما بين 1 و 4 سنوات بينما الدين أعمارهم فوق 8 سنوات ليسوا في خطر، ففي شكله المعتدل يظهر على شكل خطوط أو بقع بيضاء خفيفة غير ملحوظة في اغلب الأحيان.



الشكل (6). صورة توضح تسمم الاسنان بالفلوريد.

خطورة التسمم بالفلوريد للأسنان يعتمد على مقدار التعرض للفلوريد من عمر الانسان ، ومدى استجابته الشخصية والتغذية وغيرها من العوامل و على الرغم من فلوارة المياه إلا أن التسمم بالفلور الأسنان موجود معظمها خفيفة و لا تدعو للقلق والحالات الشديدة يمكن أن تكون ناجمة عن التعرض للمياه الطبيعية المعالجة بالفلور الى مستويات أعلى بكثير من المستويات الموصى بها، أو عن طريق التعرض للفلوريد من مصادر أخرى مثل الشاي و التمور و الأسماك... الخ [7] [8]. [23]

III 6 - 2 تأثيرات على العظام:

يسبب الاستهلاك المفرط للفلوريد الما منقطعاً في العظام، ويؤدي تراكمه الى هشاشة العظام، فالفلوريد معروف بارتباطه بالكالسيوم في الجسم، مما يؤدي الى انخفاض ايون الكالسيوم، وهذا بدوره يؤدي الى فرط في نشاط الغدة الدرقية، ومن الواضح أن الصورة السريرية للتسمم الفلوريد تتمثل في تليين العظام و هشاشتها و عادة ما تكون

الأعراض الأولية هي الصداع و الضعف، وقد يتبع ذلك العديد من الآلام في المشتركة، معظمها في القدمين و الركبتين والظهر وتصلب العمود الفقري[9] .

III 6 - 3 تسمم الهيكل العظمي:

يؤدي التراكم المفرط للفلوريد في العظام إلى تغيرات في بنيتها و يجعلها هشة ، مما يسبب تسمم الهيكل العظمي، و يسبب ذلك تصلب وألم في المفاصل، و يؤدي أشد أشكال تسمم الهيكل العظمي إلى تكلس الأربطة، والجمود، وفقدان العضلات ومشاكل عصبية مرتبطة بالضغط على الحبل الشوكي، و قد تصل إلى حد الإعاقة[22].

III 6 - 4 الفلوريد والسرطان:

الفلوريد لديه القدرة على بدء أو تعزيز السرطان ، إلا أن لحد الآن لا توجد أدلة دامغة على ذلك، وكما ذكر أعلاه فان ورم لحم العظم يكون استثنائيا في السرطان بسبب تأثير الفلوريد فتحدث ترسبات في العظام كما يؤثر الفلوريد على خلايا العظام ، لان الفلوريد يحفز انتشار خلية بناء العظام ، وثمة خطر نظري يكمن في توسيع الخلايا الخبيثة وقد أثار ذلك المخاوف من أن التعرض للفلوريد قد يكون عاملا خطيرا مستقبلا لورم لحم العظم.

III 6 - 5 الفلوريد وأثره على الأغشية المخاطية:

تعد ألام البطن الحادة، والإسهال، والإمساك ، والدم في البراز، والشعور بالتضخم في المعدة والغثيان والشعور بأعراض تشبه أعراض الأنفلونزا وتقرحا في الفم و فقدان الشهية هي عموما الأعراض الناتجة عن التسمم بالفلوريد، ومن المعروف أن الفلوريد يتحول الى حامض له قدرة عالية للتآكل، ومنه فان المعدة والأمعاء البطانة (الغشاء المخاطي) قد تتدمر مع فقدان الزغبات الدقيقة جدا (وهي المسؤولة عن امتصاص المواد الغذائية المفيدة من الطعام).

III 6 - 6 تأثيرات أخرى:

وتبين دراسات أن العقم لدى النساء ناتج عن زيادة في فلورة المياه . وانخفاض الخصوبة لدى النساء بين سن 10 و 49 سنة، ناتج عن زيادة مستويات الفلوريد في الماء . كما أجريت دراسات على الحيوانات حيث توصلوا الى أن الفلوريد يؤثر سلبا على خصوبة معظم الحيوانات.

إن زيادة تناول الفلوريد يؤثر وبصفة مباشرة على الغدة الدرقية وما ينتج عنها من: أمراض القلب ، زيادة تركيز الكوليسترول في الدم، زيادة حالات الاكتئاب، الخلل الوظيفي الإدراكي، انخفاض معدل الذكاء في نسل النساء الحوامل، والتعرض للاستنشاق يحدث عادة في أماكن العمل ومعظم المعلومات المتاحة بشأن الآثار السمية للفلوريد والتعرض للاستنشاق يأتي من دراسات التعرض لفلوريد الهيدروجين أو حمض الهيدرو فلوريك، وهناك عدد محدود من الدراسات المفيدة بشأن التعرض للاستنشاق الفلوريد أو جسيمات الغير عضوية من مركبات الفلوريد.

إن الاستنشاق الحاد لفلوريد الهيدروجين يحدث بقعا في الوجه ، كما يمكن أن يسبب تقرحات بالقصبات الهوائية ويحدث نزيفا، وبالإضافة الى ذلك تلف الكلى والكبد، وقد يؤدي الى الوفاة .

III 6 - 7 تأثيره على البيئة:

يتواجد الفلوريد في التربة و يمكن أن تمتصه النباتات حسب نوعها، ونوع التربة وكمية وشكل الفلوريد الموجود، بالنسبة للنباتات التي تعتبر حساسة للفلوريد، حتى تراكيز منخفضة يمكن أن يسبب الضرر ويعرقل النمو، أما الحيوانات التي تأكل النباتات التي تحتوي على الفلوريد قد تتراكم كميات كبيرة في أجسامها فتعاني من تسوس الأسنان وتدهور العظام.[21]

III 7 - الفلوريد في غذاء الانسان :

يستهلك الفرد من الأسرة حوالي 2 إلى 3 غ من الملح، وهو يمثل أكبر مصدر غذائي يحتوي على الفلوريد، وعلى هذا الأساس يحدد تركيز الفلوريد بـ 250 ملغ /كغ في شكل فلوريد البوتاسيوم، و بشكل عام يتواجد الفلوريد في الأطعمة خصوصاً: الفواكه والخضروات ، التمور، الشاي و مياه الشرب، إضافة الى الادوية التي قد يضطر الانسان الى تناولها.

III 8 - المعايير العالمية لتركيز الفلوريد:

III 8 - 1 معايير منظمة الصحة العالمية (OMS):

يأخذ معيار منظمة الصحة العالمية في الاعتبار خصوصية كل بلد من حيث:

✓ النظام الغذائي.

✓ الظروف المناخية، وخصوصاً تأثير درجة الحرارة والرطوبة.

✓ حجم المياه المستهلكة.

وقد حددت منظمة الصحة العالمية أنه في الاجواء الحارة، التركيز المناسب للفلوريد في مياه الشرب يجب أن تكون أقل من 1 ملغ / لتر، و في الاجواء الباردة 1,2 ملغ/لتر، و ذلك لأنه في الاجواء الحارة يزيد استهلاك الماء، و عموماً تركيز الفلوريد في المياه المخصصة للاستهلاك البشري حسب المنظمة العالمية للصحة هو من 0,5 ملغ/ لتر إلى 1,5 ملغ / لتر [20].

III 8 - 2 معايير الاتحاد الاوروبي (CE) و فرنسا:

الحد الاقصى لتركيز ايونات الفلوريد حسب معايير الاتحاد الاوروبي هو 1,5 ملغ /لتر، أما المعايير الفرنسية فهي محددة في مرسوم 3يناير 1989 الذي يوصي بأن يكون تركيز أيون الفلوريد في المياه الصالحة للشرب أقل من 1,5 ملغ/ل عند درجة حرارة متوسطة للهواء المحيط بين 8 و 12 درجة مئوية، و 0,7 ملغ /ل مع متوسط درجة حرارة الهواء المحيط ما بين 25 و 30 درجة مئوية، وعندما يبلغ متوسط درجة الحرارة بين 12 و 25 درجة مئوية يتم احتساب التركيز الحدي لأيونات الفلوريد. [20]

III 8 - 3 المعايير الأمريكية USA:

تحدد المعايير الأمريكية لتركيز ايونات الفلوريد القيمة صغرى 0,7 ملغ/ل و 1,4 ملغ/ل القيمة الحدية، عند درجة الحرارة المتوسطة العظمى اليومية بين 26,3 و 32,5°م. [20]

III 8 - 4 المعايير الكندية:

في عام 1967 مجلس إدارة الموارد المائية الكندي، أعلن في نشره خاصة التراكيز المرجعية و معايير المياه للاستخدامات المختلفة (الشرب، الزراعة، الصناعة، والترفيه،...) لأيون الفلوريد في الماء للاستعمالات المنزلية والصناعات الغذائية 1ملغ/لتر. [20]

III 9 - تركيز الفلوريد في بعض المناطق الجزائرية:

بينت دراسة للمعهد الوطني للصحة العمومية في سنة 1980، نسبة الفلوريد مرتفعة في المناطق شمال الصحراء الجزائرية بين المناطق الشرقية و الغربية كما هو موضح في الجدول التالي [19].

جدول رقم (04) – نسبة تسمم الاسنان بالفلوريد لسكان شمال الصحراء الجزائرية.

النسبة %	المنطقة
Région Est	
44	ورقلة
18	تقرت
45	مقارين
36	جامعة
20	الوادي
Région Ouest	
1,3	غرداية
3,2	الاعواط
2,5	المنيعة

نلاحظ أن النسبة في منطقة الجنوب الغربي أقل من 4% ، في حين أنها في الشمال الشرقي ذات معدلات عالية.

خلاصة الفصل:

في هذا الفصل تم التطرق إلى لمحة عن الفلوريد، اكتشافه، تعريفه و تأثيره الصحي على الانسان و البيئة و المعايير العالمية المسموح بها ... ، و في الاخير تطرقنا إلى نسب تواجد في مناطق الصحراء الجزائري، ولاحظنا وجود نسب عالية مما يتطلب تخفيضها.

الفصل الرابع:

تقنيات تخفيض الفلوريد

IV - 1 مقدمة الفصل:

للفلوريد تأثير على صلاحية مياه الشرب إيجابا او سلبا حسب التركيز، وهو مفيد و ضروري للجسم بنسب محدودة، عند تجاوز هذه النسب يصبح من العناصر السامة التي لها تأثير خطير على صحة الانسان، مع الاخذ في الاعتبار النظام الغذائي و الظروف المناخية، و لهذا فإن نزع أيون الفلوريد من المحاليل المائية المختلفة من المسائل المهمة، وفي هذا الفصل سنتطرق لبعض طرق تخفيض الفلوريد و هي:

✓ المعالجة بالترسيب (الجير، كبريتات الكالسيوم و كلوريد الكالسيوم).

✓ المعالجة الفيزيوكيميائية (التخثير و التلييد).

✓ الامتزاز بالامتزاز (الامتزاز على الكربون المنشط، الامتزاز على الالومين المنشط، الامتزاز على الشب).

✓ المعالجة بتقنية الأغشية (التناضح العكسي، الديليزة الكهربائية، الديليزة الكهربائية المعكوسة، الترشيح المتناهي).

✓ المعالجة بتقنية التبادل الايوني (التبادل الايوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم، التبادل الايوني على الراتنجات

الاصطناعية).

✓ تقنية Nalgoda.

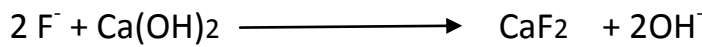
IV - 2 تقنيات تخفيض الفلوريد:

IV - 2 - 1 المعالجة الكيميائية بالترسيب (الجير، كبريتات الكالسيوم و كلوريد الكالسيوم):

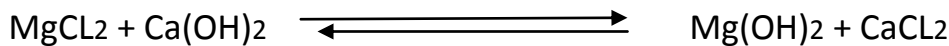
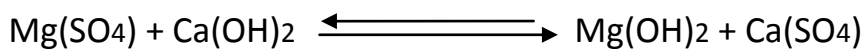
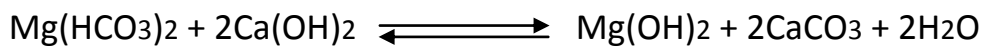
تكون المعالجة بترسيب أيونات الفلوريد في الماء باستعمال أيونات أملاح الكالسيوم و الالومنيوم في غالب الاحيان، يتشكل ملح قليل الانحلال، و بعد الخلط ثم الترشيح، يتم فصل الراسب، ولكن قد تبقى بعض الكواشف المستعملة، مما يؤثر سلبا على عملية الترسيب، لترسيب الفلوريد على شكل CaF_2 تستخدم أملاح الكالسيوم التالية: الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$ ، كبريتات الكالسيوم $Ca(SO_4)$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$.

أ - الترسيب باستعمال الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$:

يتشكل ملح قليل الذوبان و فق المعادلة التالية:



تستهلك هذه الطريقة كمية كبيرة من المواد الكيميائية [4]، و لكن رغم ذلك تبقى ذوبانية $Ca(OH)_2$ قليلة، و تبقى أيونات الفلوريد و لو بكميات قليلة، لذلك فان هذه الطريقة فعالة عندما تحتوي المياه المعالجة على كميات ضعيفة من الفلوريد و تمتز أيونات F^- على هيدروكسيد المغنيزيوم المتشكل عند الترسيب [10] وفق المعادلات التالية:



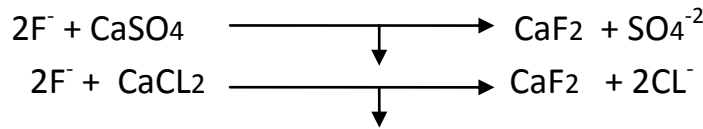
سعة الترسيب تتأثر بالمعايير التالية:

- يكون الأس الهيدروجيني للمياه المراد معالجتها بين 10 و 11، بالتزامن مع الأس الهيدروجيني لترسيب $Mg(OH)_2$ الذي يكون بين 9,8 و 11,3.
- تأثير تركيز المغنيزيوم.
- تأثير الرج (الخلط).

ب - الترسيب باستعمال كبريتات الكالسيوم $Ca(SO_4)$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$:

يتشكل راسب CaF_2 بعد التفاعل مع كل من كبريتات الكالسيوم $Ca(SO_4)$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ و فق

المعادلتين التاليتين:

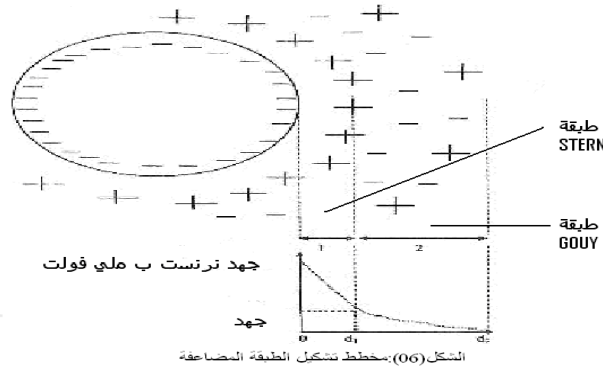


بعد إجراء عملية الترسيب يتم فصل الراسب بالترشيح.

IV. 2. 2. المعالجة الفيزيوكيميائية بالتخثير و الدمج:

أ- عملية التخثير (Coagulation):

عملية التخثير (الترويب) تهدف الى إزالة المواد الغروية السالبة و الموجبة ذات الشحنات الكهربائية السالبة و الموجبة المحيطة بالجزء الغروي، حيث تلتصق الشوارد على سطح الجزيئات الغروية بسبب قوى الجذب الكهربائي الساكن، هكذا تتشكل الطبقة الكهربائية المضاعفة بوجود قوتان تؤثران على سطح الجزيء، [11] هما قوة الدفع الترموديناميكية و قوة الدفع الكهربائية الحركية (قوة دفع زيتا).



الشكل (7). عملية التخثير (Coagulation).

الطبقة الايونية الخارجية تسبب الحركة الجزئية نحو القطب المعاكس لها بالإشارة و كلما زاد عدد الايونات الخارجية زادت قوة زيتا، و بالتالي يصبح المحلول الغروي أكثر ثباتا، و لانقاص ثبات المحلول يجب إضافة العوامل

المختزة، فإذا كان المحلول الغروي موجبا فإن الشوارد السالبة هي المؤثرة فقط و العكس صحيح، و بما أن المياه المعالجة عموما تحتوي على مواد غروية سالبة الشحنة، فيتم إضافة عوامل التخثير مثل:

كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O$.

كبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3, 9 H_2O$.

كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3, 6 H_2O$.

كبريتات الحديد الثنائي $Fe(SO_4), 7 H_2O$.

ألمينات الصوديوم $NaAlO_2$.

عند إضافة عوامل التخثير ترجع شحنة الجزيئات إلى قريب من الصفر وعندئذ تصبح سهلة الارتباط بماءات الألمنيوم والحديد المترسبة التي تتشكل نتيجة التفاعلات.

إن معظم المياه تتخثر بصورة مثلى عند pH يتراوح بين 6 و 7,5 يجب استعمال كميات معتبرة من المادة المختزة، فهذه الطريقة مكلفة.

ب- عملية التليد (floculation):

تهدف إلى تجميع المادة المختزة المشكلة بالمرحلة السابقة على شكل عوالق أو حبيبات رملية يسهل ترسيبها بالترسيب الثقالي، يتم ذلك بالمزج السريع للمادة المختزة في كل أطراف المياه، يعتمد نجاح التليد على نوع وتركيز المعلقات الغروية المراد إزالتها ونوع المادة المروية و الخلط الذي يحسن عملية تشكل الندف ضمن شروط معينة تضمن عدم تفتيت الندف المتشكلة بسبب سرعة المزج الذي يتم بزمن قصير، بينت الدراسات العملية أن الترويب لا يتم بشكل جيد عند درجات حرارة منخفضة بسبب اللزوجة الكبيرة للماء ولذلك نضيف مواد ناعمة ذات وزن نوعي كبير كالغضار أو الحجر الكلسي أو بودرة الكربون المنشط مما يؤدي لزيادة وزن الندف المتشكلة و إذا كانت المواد غروية فستكون عملية التندف بطيئة ولذلك نضيف بعض المواد الناعمة لتحسين التندف [12].

IV. 2. 3 المعالجة بالامتزاز:

هي ظاهرة يتم فيها تثبيت جزيئات غازية أو سائلة على مسامات من سطح مواد صلبة مثل (الألومين المنشط، الطين، الفحم النباتي المنشط، ... الخ) الجزيئات المدمجة تشكل مكونا ممتازا، له القدرة على الجذب بين الجزيئات، الفلوريد له خاصية الامتزاز في كل المركبات غير العضوية مثل الكربون النشط و مسحوق الفحم و كذا فحم العظام و الجير الغني بالمغنيسيوم، الجدول (05) يبين القدرة على التخلص من الفلوريد لبعض المواد الكيميائية ألامازة:

الجدول (05): قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد.

المواد	هيدروكسيد الألمنيوم	فحم منشط	اباتيت	فحم العظام	الألومين المنشط
الكمية المجدية (غ/ل من F^- لكل 1 غ من المادة)	0,05	0,2	0,3	1	3,3

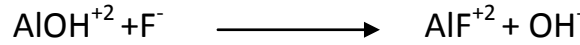
أ- الإمتزاز على الكربون المنشط:

يمكن إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك، وجوز الهند والمخلفات النفطية، الكربون المنشط يستخدم لمعالجة المياه في المقام الأول وخاصة الناتجة من الفحم، فحم الكوك أو اللينين (خشب متفحم) ويمكن للكربون المنشط أن يخفض الشوائب المثبتة والمتراكمة على سطح الماء، لذلك يتطلب مساحة كبيرة لكل وحدة حجم على شكل مسامات لها خصائص امتزاز جيدة، الجزء الأكبر من المساحة الماصة المتواجدة في مسامات و المتولدة من تنشيط الكربون، يمكن القول أن هذا النوع من الشوائب الممتزة يتوقف على حجم المسامات، لذلك فإن بعض الجزيئات لا يمكن امتزازها بمسامات صغيرة للغاية بالنسبة إلى حجمها.

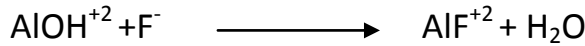
يمكن القيام بتنشيط الكربون المتحصل عليه انطلاقا من المواد الأولية المذكورة سابقا المعالجة بالبخار (750 إلى 950 درجة)، هذه المعالجة الغرض الرئيسي منها حرق المخلفات داخل المسامات وتوسيعها. الفحم المنشط انطلاقا من خاماته الأولية المختلفة له القدرة على تخفيض الفلوريد في الماء الشروب بعملية الامتزاز والتي تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني، أما عند الرقم الهيدروجيني المحايدة فمقدار تخفيض الفلوريد يضعف [13].

ب- الإمتزاز على الألومين المنشط:

الامتزاز على الألومين النشط هي طريقة ملائمة لإنتاج المياه الصالحة للشرب، وهي الأكثر استعمالا لفعاليتها في إزالة الفلوريد، وخاصة في محطات التحلية، فالألومين (AL₂O₃) مادة مسامية قادرة على امتزاز الفلوريد، فعالية هذه التقنية تعتمد على تركيبة الماء المعالج، وفقا للتفاعل التالي :



هناك تحرير لأيونات هيدروكسيد وتثبيت لأيونات الفلوريد (pH de la solution > 7).



لا يوجد تحرير أيونات (pH de la solution < 6).

الامتزازية الانتقائية على الأباتيت أو الألومين النشط فإن درجة الحموضة تلعب دورا هاما، وبالتالي فإن قيمة الـ pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5 و 6، لأنه إذا كان الـ pH أكبر من 6، تصبح كل من السيليس و الهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلوريد لمواقع التبادل على الألومين، أما إذا كان الـ pH أقل من 5، الألومين المنشط ينحل في الوسط الحمضي والذي يؤدي إلى خلل في عملية الامتزاز، هذه التقنية فعالة شريطة أن لا يتجاوز التركيز في المياه الخام 10 ملغ/لتر، كما أن لها عمر منخفضا نسبيا، و لا يمكن استخدامها على نطاق واسع.

ج- الامتزاز على الشب (I'alun):

كبريتات الألومنيوم والبوتاسيوم أو شب البوتاسيوم، وهي كبريتات مضاعفة لها الصيغة المفصلة $KAl(SO_4)_2$ ، وتكون على شكل بلورات شفافة عديمة اللون، أضيف منها تركيز 315 ملغ/ل إلى مياه تحتوي على تركيز أيونات الفلوريد 3,6 ملغ/ل فخفض التركيز إلى 1 ملغ/ل [12].

IV. 2. 4. المعالجة بتقنية الأغشية:

تعتمد تقنية تحلية المياه بالأغشية على وجود قوة دفعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نافذ يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الأخر (الماء أو الملح)، و تنقسم التحلية بالأغشية الى عدة طرق أهمها طريقة التناضح العكسي و الديلرة الكهربائية، و تظهر كلتا الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة، و في كلتا الحالتين تم استخدام الأغشية بطريقة مغايرة.

أ- التناضح العكسي (Reverse Osmoses R.O):

تعرف عملية التناضح العكسي (L'osmose inverse) بأنها عملية انتقال عكسي للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا (إذا فصل المحلولان بغشاء شبه نافذ) [14].

والغشاء الشبه نافذ (Semi Perméable) وهو الذي يسمح بنفاذ أو مرور عنصر دون آخر، أي يسمح مثلا بمرور الماء دون الملح أو العكس، فإذا وضعنا محلول ملحي في جانب الغشاء شبه النفاذ والجانب الآخر ماء عذب، فمن المعروف طبيعيا أن ينتقل (ينفذ) الماء العذب (الأقل تركيزا) إلى المحلول الملحي (الأكثر تركيزا)، وذلك لإحداث التوازن في عملية التركيز، وهذا ما يعرف بعملية التناضح، ويستمر نفاذ الماء العذب في هذا الاتجاه وعليه يرتفع عمود المحلول الملحي لأعلى نتيجة زيادة الماء بالمحلول باستمرار نفاذ الماء العذب، وبارتفاع عمود الماء يرتفع الضغط بجانب المحلول الملحي وتزداد لذلك مقاومة نفاذ و مرور الماء العذب حتى يصل ارتفاع الضغط إلى قيمة تمنع من نفاذ الماء العذب تماما، عند هذا الضغط يحدث التوازن ويسمى هذا الضغط بالضغط الأسموزي.

وقد اكتشف العلماء أنه يمكن عكس هذه العملية أي أنه إذا أثرنا على المحلول الملحي بضغط أعلى من الضغط الأسموزي فسينتقل الماء من المحلول الملحي (الأكثر تركيزا) في الاتجاه العكسي وينفذ إلى جهة الماء العذب (الأقل تركيزا) وتعرف هذه العملية بالتناضح العكسي والتي يمكن بها الحصول على الماء العذب من الماء المالح، ومن ثم يمكن القول أن عملية التناضح العكسي هي عملية فصل الماء العذب عن المحلول الملحي من خلال غشاء نافذ وذلك بضغط المحلول الملحي بضغط أعلى من الضغط الأسموزي، ولا يحتاج الأمر إلى تسخين أو تغيير في الشكل، بل وضع المحلول الملحي تحت ضغط أعلى من الضغط الأسموزي كي تتم عملية التناضح العكسي، وتعتمد قيمة الضغط الأسموزي على عوامل عدة منها تركيز ملوحة الماء وعلى نوعية الأملاح الذائبة وعلى درجة الحرارة فمثلا

يتراوح الضغط الأسموزي لماء ملوحته حوالي 5000 جزء من المليون حوالي 3.4 بار ولماء البحر ذو ملوحة 32000 جزء من المليون حوالي 22 بار، إلا إنه يجب ملاحظة أن الضغط الحقيقي اللازم لعملية التناضح العكسي عادة ما يكون من 30 بار وذلك لإضافة فقدان في الضغط اللازم لسريان ماء التغذية خلال مجمع الأغشية والصمامات وغيرها، الزيادة في ملوحة الماء أثناء مروره بالأغشية نتيجة استخلاص الماء العذب منه، الضغط الاستاتيكي لرفع الماء لخزانات الماء المنتج، أو خزانات ماء الطرد، احتمال الانسداد الجزئي للأغشية مع الزمن نتيجة ترسب العوالق والأملاح والمكونات العضوية...إلخ.

وتحتاج هذه التقنية لعمليات معالجة أولية دقيقة لماء التغذية (لإزالة المواد العالقة كالطمي أو الرمال وغيرها) وكذلك إزالة وقتل الحياء المائية الدقيقة (كالفطريات والبكتيريا والطحالب) وذلك للمحافظة على وحدة التحلية من انسداد وتلف الأغشية، كما يحتاج الماء المنتج إلى معالجة نهائية لضبط خواصه، وعليه فمحطة التحلية تتكون من ثلاثة نظم أساسية، الأولى للمعالجة الابتدائية والثانية لفصل الماء العذب بمجمع الأغشية والثالثة للمعالجة النهائية.

والأغشية عبارة عن مواد طبيعية أو صناعية شبه نفاذة أي تسمح بمرور الماء فقط دون الأملاح، وتتكون أغشية التناضح العكسي من مواد خاصة مثل أسيتات السليلوز أو بولي أميد، إما على شكل شعيرات (خيوط) مجوفة مثل شعر الرأس تقريبا أو ملفوفة على شكل حرف U أو على شكل ألواح حلزونية ملفوفة، وتعمل الأغشية بما يسمى بنظرية السريان بالامتصاص الانتقائي (بالخاصة الشعرية) أي أن طبيعة الغشاء تسمح بامتصاص الماء فقط ورفض امتصاص الأملاح وتعتمد قدرة الغشاء على فصل الأملاح على قطر المسام من 1 إلى 15 أنجستروم وهي أقل كثيرا من المرشحات الدقيقة (Microfiltration) والتي تمنع الأحياء الدقيقة بالترشيح، وتعتبر الأغشية قلب نظام أغشية التناضح العكسي وهي تتكون من مواد رقيقة بسمك حوالي 0.04 إلى 0.1 ميكرون ومثبتة بمواد مسامية ليصل سمكها إلى حوالي 0.01 ملم وهي تختلف في قدرتها على مرور الماء العذب وطرده الأملاح، والأغشية لها القدرة على منع مرور من 90 الى 99% من المواد العضوية وحوالي 100% من المواد العضوية (كالبكتيريا والفيروسات) وغيرها، ويمرر الماء العذب من خلال الفراغات بين الهيكل الجزيئي لمادة الغشاء عن طريق الانتشار وتستخدم مواد مثل أسيتات السليلوز ومركباتها والبوليميد كأساس للأغشية التجارية ولهذه التقنية بعض المحاسن والمساوي.

المحاسن :

- تعمل عند درجات الحرارة المنخفضة، وهذا للتقليل من التآكل و الترسبات.
- ملوحة الماء المنتج مقبولة عموما.
- إنتاج آلاف اللترات في اليوم.
- استعمال الطاقة الكهربائية فقط.

المساوي:

- معدل استهلاك الكهرباء كبير .
- إرتفاع تكلفة الإنتاج.
- نسبة الملوحة تتحكم في تكلفة الانتاج.

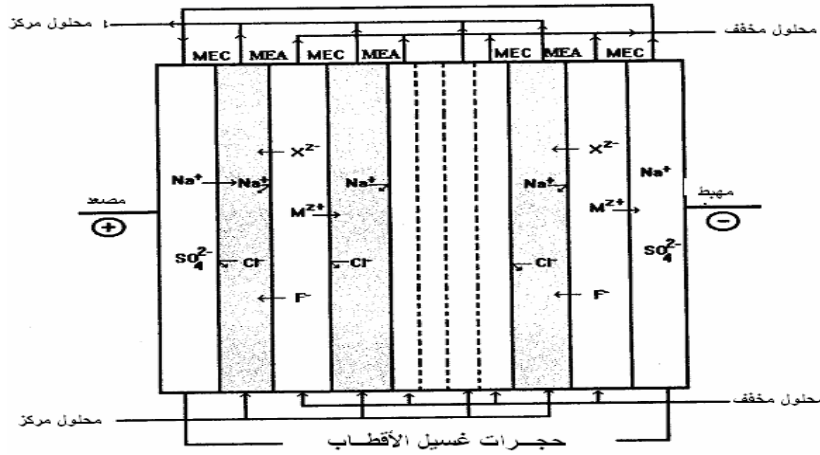
ب-الديليزة (الفصل أو الفرز):

عرفت الديليزة الكهربائية تجاريا منذ الستينات أي قبل التناضح العكسي، وقد وفر تطوير الديليزة الكهربائية أسلوب تكلفة فعال لتحلية المياه قليلة الملوحة (حتى 2000 جزء من المليون)، وعملية الديليزة الكهربائية هي عملية فصل الأملاح عن الماء كهربائيا (لذا تحتاج العملية إلى مصدر كهرباء لتيار مستمر، وتعتمد تقنية الديليزة الكهربائية على أن أغلب الأملاح الذائبة في الماء متأينة إيجابيا أو سلبيا، وهذه الأيونات تنجذب نحو القطب الكهربائي حسبما تحمله من شحنة، كما تعتمد على إمكانية إنشاء أغشية تسمح تلقائيا بمرور الأيونات حسب شحناتها الكهربائية (سلبا أو إيجابا) إن محتويات الأيونات الذائبة في المحلول الملحي تظل منتشرة في الماء لتتولى معادلته شحناتها في الخاصة، وعند توصيل الأقطاب الكهربائية إلى مصدر تيار خارجي فإن الأيونات تنتج نحو الأقطاب ذات الشحنة المعاكسة لشحناتها والموجودة في المحلول وذلك من خلال التيار الكهربائي الساري في المحلول سعيا وراء التحديد (Neutralisation)، وليتم فصل الأملاح من المياه من خلال هذه الظواهر فإنه توضع مجموعة من الأغشية التي تسمح بمرور أيونات من نوع واحد فقط، وتوضع عادة الأغشية بين القطبين الكهربائيين ويتم وضع هذه الأغشية بطريقة متعاقبة، أي غشاء واحد لانتقاء الأيونات ذات الشحنة الموجبة ثم غشاء آخر لانتقاء الأيونات ذات الشحنة السالبة، مع وضع لوح فاصل بين كل غشاءين يسمح بانسياب الماء بين الغشاءين، تشكل أحد اللوحين الفاصلين قناة تحمل مياه التغذية والتي تتحول تدريجيا إلى المياه المنتجة، بينما يشكل اللوح الفاصل الآخر قناة تحمل مياه الرجيع الأكثر ملوحة، وحيث إن الأقطاب الكهربائية مشحونة، تتساب مياه التغذية المالحة عبر اللوح الفاصل وتنجذب الأيونات السالبة وتنتج نحو القطب الموجب، وتنجذب الأيونات الموجبة نحو القطب السالب، وهذا يؤدي إلى تخفيف تركيز أملاح قناة الماء المنتج وتمر الأيونات المشحونة سلبيا من خلال الغشاء الانتقائي لها ولكن لا تستطيع أن تمر خلال الغشاء الخاص بالأيونات الموجبة، والذي يقفل خطها وتبقى الأيونات السالبة في الماء المالح (الرجيع) وبالمثل فإن الأيونات الموجبة تحت تأثير القطب السالب تتحرك في الاتجاه المعاكس من خلال الغشاء المنتقي للأيونات الموجبة إلى القناة ذات الماء المركز في الجانب الآخر، وهنا يتم اصطياد الأيونات الموجبة، حيث إن الغشاء التالي ينتقي الأيونات السالبة ويمنع أي تحرك نحو القطب، وبهذا الأسلوب يتم إيجاد محلولين واحد مركز (ماء رجيع) والآخر قليل التركيز (ماء منتج) بين الغشاءين المتعاقبين المتجاورين، وهذان الفراغان المحتويان من قبل الغشاءين يسميان

خلية، ويتكون زوج الخلية من المسارين حيث يهاجر من احدهما الأيونات (الخلية المخففة للماء المنتجة) وفي الأخرى تتركز الأيونات (الخلية المركزة لمياه الرجيع).

وتتميز تقنية الديليزة الكهربائية ببعض الخصائص التي نلخصها فيما يلي :

- ✓ المقدرة على الاستخلاص العالية للأملاح (كثير من المياه المنتجة وقليل من مياه الرجيع).
- ✓ تتناسب كمية الطاقة مع كمية الأملاح المزالة.
- ✓ القدرة على معالجة المياه التي تحتوي على عوالق أكثر مقارنة مع التناضح العكسي.
- ✓ عدم التأثير بالمواد غير المؤينة مثل السيلكا.



الشكل (08). تمثيل تخطيطي لعملية الديليزة الكهربائية.

ج-الديليزة (الفصل أو الفرز) المعكوسة الكهربائية (Electro-Dialysis) : [15]

ظهرت في السبعينات عملية الديليزة الكهربائية المعكوسة على أساس تجاري، وتقوم وحدة الديليزة الكهربائية المعكوسة عموماً على نفس الأساس التي تقوم عليها وحدة الديليزة الكهربائية، غير أن كلا من قناتي الماء المنتج والماء المركز متطابقتان في التركيب الإنشائي، وعلى فترات متعددة من الساعة الواحدة (بين 15 و 20 دقيقة)، تنعكس قطبية الأقطاب الكهربائية، وعليه ينعكس الانسياب أنياً بحيث تصبح القناة المنتجة هي قناة المياه المركزة، وقناة المياه المركزة هي قناة المياه المنتجة، والنتيجة هي أن الأيونات تتجذب في الاتجاه المعاكس عبر مجمع الأغشية، وبمجرد انعكاس القطبية والانسياب فإن كمية وافية من المياه المنتجة تطرد حتى يتم غسيل خطوط مجمع الأغشية ويتم الحصول على نوعية المياه المرغوبة، وتستغرق عملية الغسيل هاته بين 1-2 دقيقة ثم تستأنف عملية إنتاج المياه، ويفيد انعكاس العملية في تحريك وغسيل القشور والمخلفات الأخرى في الخلية، قبل تراكمها وتسببها لبعض مشاكل التشغيل كانسداد الأغشية.

الديليزة الكهربائية لـ (Donnan) لا تحت فقط على إزالة الكربونات والكبريتات من الماء وإنما أيضاً يؤدي إلى زيادة تركيز الكلوريد، هذه العملية المثلى التي تسمح بصيانة الملوحة، وفي المقابل بالنسبة لمعظم الكاتيونات (باستثناء الصوديوم) ويتم تخزين المحتويات الأصلية.

في هذه العملية محلول التغذية يتدفق عبر ممر وحيد يسمح بمعالجة المياه الملوثة، للحد من استهلاك المحلول الإلكتروني، نمط المعالجة يتم بكميات محفزة لمحلول الاستقبال، في هذه الحالة إضافة مواد الإمتزاز مثل ZrO_2 و Al_2O_3 قادرة على تشكيل مركبات ذات تنسيق أقوى من مكونات الفلوريد، يجب القيام بها للحفاظ على تركيز الفلوريد الحر في محلول الاستقبال لقيمة منخفضة.

د-الترشيح المتناهي (Nano Filtration) : [16]

الترشيح المتناهي يعتبر مرحلة وسطى بين التناضح العكسي والترشيح الدقيق، ويعد من بين أحد التقنيات التي تستعمل فيها الأغشية، ولها عدة تطبيقات من بينها معالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي، يستخدم الترشيح المتناهي لفصل الجزيئات ذات وزن جزيئي صغير نوعا ما، فهو أقل احتباساً للأيونات أحادية التكافؤ مقارنة بالتناضح العكسي، ومقارنة أيضاً بالتناضح العكسي فالترشيح المتناهي يستخدم تحت ضغط أقل ويستهلك طاقة أقل حوالي خمس (5/1) الطاقة المطبقة على التناضح العكسي.

في الترشيح المتناهي استبقاء الأيونات يكون بآلية مزدوجة :

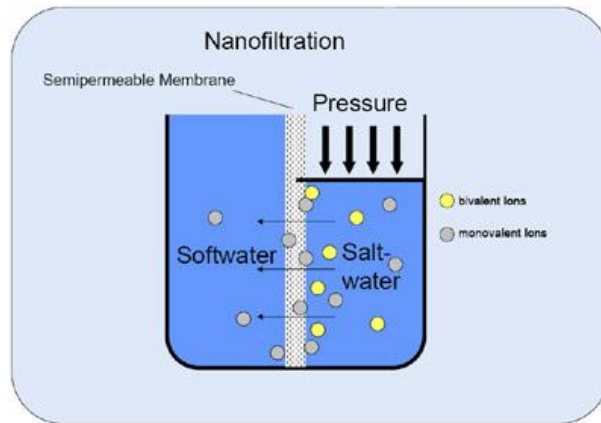
الاحتفاظ الجزئي للمذيبات على أساس حجمها، مزيد من الأيونات الثقيلة.

الدوبان - الانتشار : له علاقة بطاقات التحلل وعامل التوزيع، بالإضافة للأيونات الأقل حجماً فيحتفظ به.

الترشيح الدقيق جداً يمكن أن تعتبر كالتناضح العكسي تحت ضغط منخفض وتتميز بما يلي:

حجم الجزيئات المستهدفة (من 1 إلى 10 نانومتر) - ضغط التشغيل: 3 إلى 15-20 بار.

في ظل ظروف معينة الترشيح الدقيق جداً، ليس فقط لإزالة التلوث البكتيري الكلي، ولكن أيضاً تفضيلاً لإزالة أيونات الفلوريد، وإبقاء تمعدن كافية من الماء (تخفيفاً جزئياً) لجعلها آمنة والمباشرة للشرب، وذلك بتكلفة أقل من التناضح العكسي.



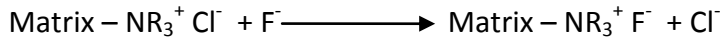
الشكل (09). الترشيح المتناهي.

IV. 2. 5. المعالجة بتقنية التبادل الأيوني [17]:

التبادل الأيوني أو الشاردي عملية كيميائية يحدث خلالها تبادل أيونات (شوارد) في محاليل مادة تحتوي على أيونات حرة تشكل وسطا ناقلا للكهرباء ومركب كيميائي، ويستخدم التبادل الأيوني في التنقية وفصل الشوائب من المياه والسوائل الأخرى بوساطة مبلمر أو مركبات التبادل الأيوني.

ومن المبادلات الأيونية الشائعة الراتنج (resin) و المبلمرات المسامية الزيوليت والطفلة والترية الطينية، و قد تكون مبدلات الأيونات من النوع الذي يقوم بفصل الشحنات الموجبة، التبادل الموجب (cations) أو الشحنات السالبة من المحلول، التبادل السالب (Anions)، كما توجد أنواع في قدرتها عزل اللأيونات السالبة واللأيونات الموجبة على السواء، ويتم فصل الأيونات عن طريق تمرير المحلول في خليط من مبدلات الأيونات أو تمرير المحلول عبر عدة طبقات من المبدلات الأيونية، لامتصاص الأيونات غير المرغوب فيها وتبادلها مع أيونات أخرى مرغوب فيها. فمن أجل إزالة أنيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذا الأنيون كالراتنجات التي تحوي مجموعة

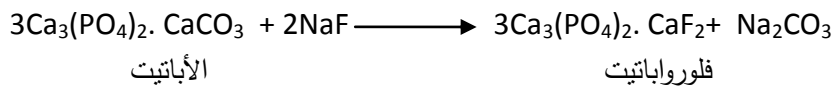
وظيفة أمونيومية، أيونات الفلوريد تستبدل أيونات كلوريد المتواضعة على الراتنج كما يلي:



تبقى عملية الاستبدال في استمرار حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج أي تكتمل عملية استبدال كل الأيونات الكلوريد بأيونات الفلوريد، ومن أجل إعادة تغذية الراتنج بعد الاستعمال ومن أجل طرح كل أنيونات الفلوريد يتم غسله بمحلول مشبع من ملح الطعام، و الراتنجات الحالية غالبا ما تكون غير محددة لهذا النوع من العمليات والواقع أن صلة المبادلات الأيونية تجاه أيون الفلوريد عموما ضعيفة جدا بالنسبة للأيونات الأخرى.

أ- التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم:

في الفوسفات الطبيعي مثل الأباتيت و الفسفوريت توجد دائما تراكيز كبيرة من الفلوريد، وكما هو الحال في العظام في الأباتيت $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ أيون الكربون عوض الفلوريد، المر الذي يؤدي إلى تشكيل فليور اباتيت غير قابل للذوبان $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ كما يبين التفاعل التالي :



عمليا نستعمل:

- رماد العظام، المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض الفوسفوريك.

- مسحوق العظام، المتجدد مع الصودا الكاوية وحامض كلوروهيدريك.

- الأباتيت الاصطناعية، التي يمكن أن تنتج في الماء مع حمض لمزيج محدد بعناية لجير حمض الفوسفوريك.

ومع ذلك فمن الأفضل استخدام مزيج خاص من الفوسفات ثلاثي الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ وهيدروكسي اباتيت

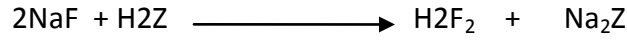
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، الفوسفات ثلاثي الكالسيوم، تباع في شكل مسحوق، ولكن يمكن أيضا أن تشكل من تفاعل

حامض الفوسفوريك وكلوريد الكالسيوم أو الجير.

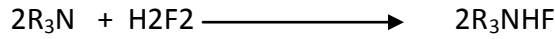
الاختبارات التي أجريت مع مساحيق عظام كلسيه، بينت أنه يمكن للفوسفات ثلاثي الكالسيوم أن يقلل من تركيز أيونات الفلوريد من 5 إلى أقل من 1 ملغ/ل، لكن العيب سلبية العملية تكمن في إعداد العظام الكلسية.

ب- التبادل الأيوني على الراتنج الاصطناعي:

هذه الطريقة تعتمد على استعمال الراتنج الأنيونية و الكاتيونية في تخفيض الفلوريد في الماء، في سنة 1940 جرب كل من (Benson) و آخرون العملية على مرحلتين:
المرحلة الأولى الراتنج الكاتيني يزيل أيونات الصوديوم.



في المرحلة الثانية الراتنج الأنيني يزيل H_2F_2 .



هذه العملية تسمح بخفض التركيز من 10 إلى أقل من 1 ملغ/ل، عندما تستخدم اثنين من أزواج التبادلات الأيونية.

IV. 2. 6. المعالجة بتقنية Nalgonda [18]:

وهي تقنية تعمل على إزالة الفلوريد من مياه الشرب، سميت نسبة الى قرية نالقوندا في الهند، وهي في الأساس تقنية التخثير- التليد، تم تطويرها لإزالة الفائض من أيونات الفلوريد، وتعتمد هذه الطريقة كخطوة أولى على إضافة الجير من أجل ترسيب أيون الفلوريد على شكل CAF_2 و كبريتات الألمنيوم من أجل إحداث التخثير، يعمل الجير على جعل درجة الحموضة محايدة في المياه المعالجة و الناتجة من كبريتات الألمونيوم و ذلك قصد ترسيب كامل أيونات الألمونيوم و يعمل كذلك كعامل مساعد لتسهيل التليد.

لا يمكن استخدام هذه الطريقة إلا بتوفر بعض الخصائص في المياه المعالجة للمنطقة و هي:

- ✓ عدم وجود مياه تحتوي على نسب منخفضة من الفلوريد في المنطقة أو بالقرب منها.
- ✓ مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 ملغ/ل.
- ✓ عندما تكون القساوة أكبر من 250 ملغ/ل و أقل من 600 ملغ/ل تتطلب ترسيباً خفيفاً.
- ✓ قيمة الـ pH من 6.5 إلى 8.5 في المياه المعالجة.

من بين محاسن هذه التقنية:

- ✓ سهولة الاستخدام.
- ✓ توفر المواد المستخدمة.
- ✓ ملائمة للاستعمال المحلي.
- ✓ معالجة عدة كميات كبيرة في يوم.
- ✓ سهولة التصميم و الصيانة
- ✓ الكفاءة العالية في إزالة الفلوريد من 1,5 الى 20 ملغ/ل حسب المستويات المرغوبة.

✓ إزالة اللون، الرائحة، العكرة، البكتيريا والملوثات العضوية.

✓ كفاءة إزالة الفلوريد ترتبط عادة بقلوية الوسط.

✓ الرواسب قابلة لإعادة الاستعمال.

✓ لا تتطلب إمكانيات ميكانيكية وكهربائية كبيرة.

كما أن لها مساوئ و هي:

✓ وجود بقايا من الألمنيوم ناتجة عن المعالجة مضرّة بالصحة.

✓ تتطلب إضافة 150 ملغ من كبريتات الألمنيوم و 7 ملغ من الجير لإزالة 1 ملغ من الفلوريد.

✓ كمية الطمي (الوحل) الناتج كبيرة.

خلاصة الفصل :

تستعمل عدة طرق لمعالجة المياه و نزع الفلوريد الزائد منها، تختلف حسب الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

للمياه المعالجة، كما يؤخذ بعين الاعتبار تركيز الفلوريد و الطبقة الهيدروجيولوجية للأرض و الظروف البيئية و كذا

الكلفة الاقتصادية.

الفصل الخامس:

طرق تحديد كمية الفلوريد

V-1 مقدمة الفصل:

بعد التعرف على الفلوريد و تأثيراته، و تقنيات تخفيض تراكيزه الزائدة، و من أجل ذلك يجب تحديد كمية الفلوريد في الماء، وفي هذا الفصل سنتطرق لأهم الطرق المتبعة لتحديد كمية الفلوريد في الماء، والتي يمكن أن نذكر منها:

1. طريقة زركونيوم و إروكروم- سيانين R.
2. طريقة الأليزارين و نترات الانتان.
3. طريقة بالتدفق المستمر.
4. طريقة الكروماتوغرافيا الايونية.

V-2 طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء:

V-2-1 طريقة زركونيوم و إروكروم- سيانين R :

أ. تقنية دون تقطير:

. المبدأ :

أيونات الفلوريد تشكل مع زركونيوم و بوجود الإروكروم- سيانين R، معقد حساس لمعايرة قياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف غير المباشرة.

. الكواشف:

- ماء نقي جدا، يحفظ في قارورة من متعدد الإثيلين (بولي إثيلين).

- حمض كلور الماء (كثافة = 1.19).

- محلول مائي من إروكروم-سيانين R 1 غ/ل في ماء جد نقي. هذا المحلول يحفظ في قارورة من الزجاج بنية (قاتمة) ويجب تجديدها كل شهر.

- محلول زركونيوم:

❖ أوكسي كلوريد الزركونيوم $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0,265 غ.

❖ ماء جد نقي 50 ملل.

❖ حمض كلور الماء (كثافة = 1.19) (HCL) 700 ملل.

❖ ماء جد نقي 1000 ملل.

نذيب أوكسي كلوريد الزركونيوم في 50 ملل ماء جد نقي، نضيف حمض كلور الماء ثم نضبط الحجم حتى 1000 ملل.

- المحلول المرجعي (الشاهد):

❖ محلول الإروكروم-سيانين R 10 ملل.

❖ حمض كلور الماء 5 ملل.

❖ ماء جد نقي 10 ملل.

محلول الأب المعياري للفلوريد ذا 100 ملغ:

❖ فلوريد الصوديوم 221 ملغ.

❖ ماء جد نقي حتى 1000 ملل.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثي فلور الإيثيلين ويتجدد كل شهرين.

محلول الإين المعياري ذا 2 ملغ/ل، يحضر في فترة الاستخدام، نمدد 20 ملل من محلول الأب في 1000 ملل ماء جد نقي.

. إنشاء منحنى المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات المعايرة ذات 10ملل، ندخل بتتابع :

الجدول (06). المحاليل المعايرة للفلوريد باستعمال الزركونيوم و الإروكروم-سيانين R.

رقم الحوجلة	T	I	II	III
محلول المعياري للفلوريد ذا 2ملغ/ل (ملل)	0	1	2	3
محلول الزركونيوم (ملل)	1	1	1	1
محلول الإروكروم-سيانين R (ملل)	1	1	1	1
ماء جد نقي (ملل)	10	10	10	10
توافق ب ملغ/ل للفلوريد	0	0.2	0.4	0.6

رج واتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة، أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر.

ثم أنشئ منحنى المعايرة، والذي يجب إعادة بنائه كل يوم.

. طريقة العمل:

ضع في حوجلة عياريه ذات سعة 10ملل، 5ملل من ماء التحليل. حضر الشاهد مع 5ملل ماء جد نقي،

أضف لكل حوجلة :

محلول الزركونيوم 1ملل

محلول الإروكروم-سيانين R 1ملل.

ماء جد نقي 10ملل.

رج واتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة، أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 نانومتر،

وخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد الرجوع لمنحنى المعايرة.

. التعبير عن النتائج :

لعينة من 5ملل، الرقم المقروء من المنحنى يضرب في 2 ليعطي قيمة الفلوريد، معبر عنه ملغ/ل من ماء.

ب. تقنية بالتقطير:

هذه الطريقة يجب أن تطبق في وجود أيونات مزعجة وجديرة بالذكر وعالية جدا.

. المبدأ:

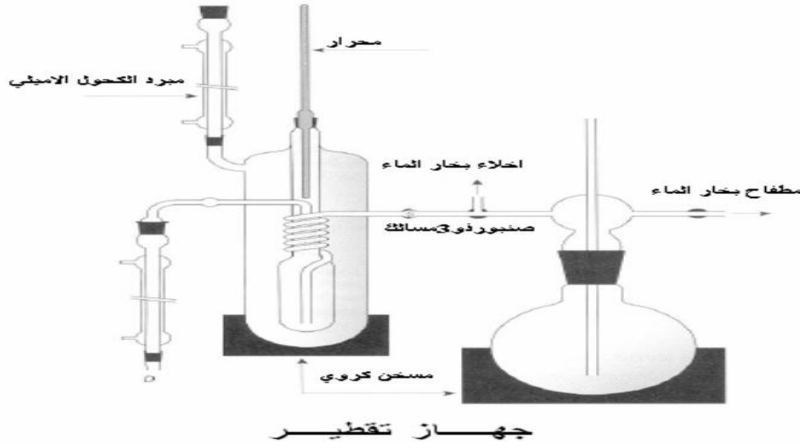
التقطير يتم في وجود حمض قوي، يغلي في درجة حرارة عالية، تسمح بفصل الفلوريد وتحويله إلى حمض فلوريد الهيدروجين أو فلورو-سيليسيك عناصر غير طيارة، التقطير يتم في درجة حرارة مراقبة (مضبوطة).

. الكواشف:

- الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.
- حمض البركلوريك (فوق الكلوريك) كثافة = 1.61.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم نظامي في ماء جد نقي.
- محلول فينول فتالين ذا 1 غ/ل في الإيثانول 95% .
- كحول إزوأميليك.
- الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بحمض كلور الماء، وحمض الكبريتيك وحمض النتريك (الأزوت) مشطوف بالماء ومجفف لمدة ساعتين عند 150م° .

. معدات خاصة :

جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة(شكل 10).



الشكل(10). يوضح جهاز التقطير.

. طريقة العمل:

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الاختبار تعتمد على الكمية المعتمدة لأيونات الفلوريد في الماء :

- . 1000 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 إلى 100 مكرو غرام/ل.
- . 500 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 إلى 400 مكرو غرام/ل.
- . 100 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 إلى 3000 مكرو غرام/ل.

• 15ملل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 مكرو غرام/ل.

في معظم الحالات، حجم عينة الاختبار هي أكبر من 15 ملل ، ننفذ إذا التراكيز السابقة، نجعل عينة الاختبار قلوية ونضيف كلا من الفينول-فتالين وهيدروكسيد الصوديوم، ثم نبخر ببطء على لوح تسخين في كبسولة من البلاتين أو النيكل، نخفف الحجم إلى 15 ملل تقريبا، ونتركه يبرد.

اسكب هذا المحلول المركز أو عينة الاختبار في ورق جهاز التقطير حمض بخفة (قليلًا) قطرة فقطرة بحمض فوق-الكلوريك، حتى انحراف الكاشف ضف 1غ من صوف الزجاج و 25 ملل من حمض فوق الكلوريك، وسخن الإطار (السور) ملاً لنصف الارتفاع بالكحول إزو أميليك، عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127 درجة مئوية، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4 ملل/دقيقة.

جمع ناتج التقطير في حوجلات معيارية ذات سعة 50 أو 100ملل وضعه في حمام ثلجي (procédant) بالكيفية التالية:

من أجل قيم أكبر من 100 ميكرو غرام/ل، جمع جزء التقطير بـ 100 ملل، وحتى الحصول على تقطير خال من الفلوريد، يجب الجمع جزءا جزءا من نتائج التقطير بدلالة كتلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 6 مكرو غرام أسكب في حوجلة عيارية ذات سعة 10 ملل وعاير الفلوريد بطريقة دون التقطير.

• التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلوريد الموجودة في كل جزء من التقطير، عبر عن النتائج بملي غرام من الفلوريد لكل لتر، دون أن ننسى أن نأخذ حساب الحجم لعينة الاختبار البدائية.

V- 2. 2. طريقة الأليزارين و نترات الاثنان :

• المبدأ :

الفلوريد يعطي مع الأليزارين و مع نترات الاثنان معقد ثلاثي حساس لمعايرة الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

• معدات خاصة :

جهاز التقطير (حسب الرسم أعلاه).

• الكواشف:

- ماء جد نقي، يحفظ في قارورة من متعدد الإثيلين (بولي إثيلين).

- حمض فوق الكلوريك (كثافة = 1.615).

- محلول هيدرو كسيد الصوديوم، في حدود 1 نظامي تقريبا (40غ/ل) محضرة بماء جد نقي.

- محلول كحولي من الفينول فتالين ذا 0,1 %.

- كحول إزو أميليك (تقطير 129-131م°).

- محلول الأليزارين (complexon) 0,0167 مولاري.

أذب 0,643 غ من الأليزارين في 50 ملل من ماء جد نقي، ثم أضف الأمونياك حتى يكون الأس الهيدروجيني مساوي ل 7، هذا الكاشف يتجدد كل 15 يوم.

- محلول نترات الاثنان 0,0167 مولاري:

نترات الاثنان.....3,616 غ.

ماء جد نقي 500 ملل.

- محلول موقى الاس الهيدروجيني له يساوي 4 :

أسيتات الصوديوم مميّه بثلاث جزيئات ماء(ثلاثي الماء).....60 غ.

ماء جد نقي 500 ملل.

حمض الخل 115 ملل.

ماء جد نقينكمل حتى 1000 ملل.

- الكاشف:

أسيتون 60 ملل.

ماء جد نقي 100 ملل.

محلول موقى الاس الهيدروجيني له=7..... 136 ملل.

محلول الأليزارين 0,0167 مولاري..... 20 ملل.

محلول نترات الاثنان 0,0167 مولاري..... 20 ملل.

ماء جد نقي نكمل حتى 1000 ملل.

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام.

- محلول الأب المعياري للفلوريد ذا 100 ملغ:

❖ فلوريد الصوديوم 221 ملغ.

❖ ماء جد نقي حتى 1000 ملل.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثي فلور الإثيلين ويتجدد كل شهرين.

محلول الإبن المعياري ذا 5 ملغ/ل، يحضر في فترة الاستخدام، نمدد 50 ملل من محلول الأب في 1000 ملل ماء جد نقي.

• إنشاء منحني المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات المعايرة ذات 50ملل، ندخل بتتابع :
الجدول (07). المحاليل المعايرة للفلوريد باستعمال الأليزارين و نترات الانثان.

رقم القارورة	T	I	II	III	IV	V
محلول عياري للفلوريد ذا 5 ملغ/ل (ملل)	0	1	2	3	4	5
الكاشف (ملل)	15	15	15	15	15	15
ماء جد نقي (ملل)	50	50	50	50	50	50
توافق بمكروغرام من الفلوريد	0	5	10	15	20	25

اتركه يهدأ 20 دقيقة، أجز القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 620 نانومتر. ثم أنشئ منحني المعايرة.

• طريقة العمل:

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الاختبار تعتمد على الكمية المتضمنة لأيونات الفلوريد في الماء :

- 1000 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 إلى 100 مكرو غرام/ل.
- 500 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 إلى 400 مكرو غرام/ل.
- 100 ملل إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 إلى 3000 مكرو غرام/ل.
- 15 ملل إذا كانت الكمية أكبر من 3000 مكرو غرام/ل.

في الحالة الأكثر تكرار، حيث حجم عينة الاختبار أكبر من 15 ملل، لذلك من الضروري تنفيذ أحد التراكيز السابقة، جعل عينة الاختبار قلبية بالفينول - فتالين، نضيف هيدروكسيد الصوديوم، تبخير ببطء في كبسولة من البلاتين أو النيكل، بكيفية تخفض الحجم حتى 15 ملل، تركه يبرد.

اسكب هذا المحلول المركز أو عينة الاختبار في دورق جهاز التقطير حمض بخفة (قليلا) قطرة فقطرة بحمض فوق-الكلوريك (بروكليك)، ضف قطرة فقطرة حتى انحراف الكاشف، ضف في حدود 1 غ من الصوف الزجاجي و 25 ملل من حمض فوق الكلوريك، سخن النطاق (l'enceinte)

ملاً لنصف الارتفاع بالكحول إزو أميليك، عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127 درجة مئوية، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4 ملل/دقيقة، جمع ناتج التقطير في حوجلات معايرة ذات سعة 50 أو 100ملل وضعه في حمام تليجي.

إذا كانت كمية الفلوريد محصورة بين 20 و 100 ميكرو غرام/ل، جمع 50 ملل الأولى في حوجلة عيارية سعتها 50ملل، إذا كانت كمية الفلوريد أكبر من 100 ميكرو غرام/ل جمع نتائج التقطير بأجزاء من 100 ملل، حتى الحصول على ناتج التقطير خالي من الفلوريد، ضع في حوجلة عيارية ذات حجم 50 ملل كمية من ناتج التقطير، خذ من كل جزء كتل متماثلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 25 ميكرو غرام، نفذ بعد ذلك نفس الأسلوب الذي من أجله أنشئ

منحنى المعايرة، أجري القراءة لشدة النسبة لأجزاء الطيف على طول موجة 620 نانومتر، خذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد، الرجوع إلى منحنى المعايرة.

. التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلوريد الموجودة في كل جزء من التقطير، عبر عن النتائج بملي غرام من الفلوريد لكل لتر، دون أن ننسى أن نأخذ حساب حجم عينة الاختبار.

V - 2. 3 طريقة بالتدفق المستمر :

. المبدأ :

أيونات الفلوريد تفصل بالتقطير عند 127م° في وجود حمض قوي، تشكل راب خلاصي سيروم - أليزارين معقد، في وسط موقى الأس الهيدروجيني له = 3,4 معقد بلون أزرق حساس للمعايرة بمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

. معدات خاصة :

حمام ماري (حمام مائي) ضبط عند 127م° مزود بفواصل الطور.

. الكواشف:

- محلول موقى pH=4 :

أسينات (خلات) الصوديوم 180غ.

حمض الأسيتيك (الخل)..... 345 ملل.

ماء مبدل.....حتى 1000 ملل.

- لك (laque) ورنيش، أليزارين-سيروم:

❖ محلول مائي من نترات السيروم ذا 0,036% 450 ملل.

❖ محلول موقى للأليزارين ذا 0,032% 450 ملل.

❖ محلول موقى الاس الهيدروجيني له=4 25 ملل.

أثناء العمل نحضر لك (ورنيش) نخفف ثلاث حجوم من المحاليل التي في الأعلى بحجم من الماء المتبادل، الكاشف مستقر لمدة ست ساعات.

- محلول حمض الكبريتيك 3 نظامي

- محلول الأسيتون 10 %

حضر المحلول مع السهر على استبعاد الفقعات الصغيرة، أو مرر على مرشح 0,4 ميكرو متر.

- محلول معياري من الفلوريد 0,1 غ/ل:

فلوريد الصوديوم 0,22 غ.

ماء مبدل.....حتى 1000 ملل.

. إنشاء منحني المعايرة :

حضر انطلاقا من المحلول العياري مجموعة من التخفيفات محصورة بين 0,1 و 2 ملغ من الفلوريد، عالج هذه المحاليل وفقا للطريقة المكتوبة في طريقة العمل، بناء منحني المعايرة.

. طريقة العمل:

ارجع إلى المخطط المستعمل في الصفحة التالية، المعدل للاستعمال هو 15 عينة في الساعة، السبب الشفط لـ 180 ثانية من أجل أخذ عينات من 60 ثانية، شغل الجهاز بالكواشف و الماء المبدل حتى الاستقرار، أجري القراءة عند 605 نانو متر.

V- 2. 4. الطريقة الكمونية (طريقة فرق الجهد) :

. المبدأ :

قياس الفعالية الايونية للفلوريد في ظل الظروف التجريبية تحدد بصورة جيدة تركيز الأيونات، الاس الهيدروجيني و التعقيد يسمح بتحديد التركيز لهذا العنصر في الماء بمساعدة قطب نوعي.

. معدات خاصة :

جهاز قياس فرق الجهد مزود بقطب كهربائي نوعي و قطب مرجعي يتكون من بلورات فلوريد اللنتان.

. الكواشف:

- حمض كلور الماء 10 %.

- محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1 نظامي.

- محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

- محلول كحولي لأزرق البروموتيمول:

❖ أزرق البروموتيمول.....0,1غ.

❖ إيثانول..... حتى 100 ملل.

محلول ملح ثنائي الصوديوم لحمض سيكلو هكسيلسن ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك (CyDTA):

❖ لحمض سيكلو هكسيلسن ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك.....36غ.

❖ محلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي.....200ملل.

- محلول موقفي:

❖ حمض الخل 99 % 57 ملل.

❖ كلورير الصوديوم(ملح الطعام)58غ.

❖ محلول CyDTA..... 20 ملل.

❖ محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

ضع في 500 ملل من الماء المبدل، 57 ملل حمض الخل ثم صف 58 غ من كلوريد الصوديوم، بعد الانحلال، أضف 20 ملل من محلول CyDTA، أضبط الأس الهيدروجيني بين 5 - 5,5 ، باستعمال محلول مركز لهيدروكسيد، أكمل الحجم حتى 1 لتر بالماء المبدل.

احفظ المحلول في قارورة من متعدد الإثيلين.

- المحلول الأب المعياري لأيون الفلوريد 1 غ/ل:

❖ فلوريد الصوديوم لا مائي.....0,221 غ.

❖ ماء مبدل حتى 100 ملل.

يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو إثيلين و يتجدد كل شهرين.

- محلول الابن المعياري للفلوريد ذا 100 ملغ/ل:

❖ خفف إلى 10/1 المحلول المعياري الأب.

❖ إنشاء منحنى المعايرة :

في سلسلة من الحوجلات المعايرة ذات 100 ملل، حضر التمديدات التالية :

الجدول (08). المحاليل المعايرة للفلوريد باستعمال الطريقة الكمونية.

رقم الحوجلة	T	I	II	III	IV
محلول معياري ذا 100 (ملل)	0	0,5	1	5	10
ماء مبدل (ملل)	100	99,5	99	95	90
ما يقابله بـ ملغ/ل من الفلوريد	0	0,5	1	5	10

ضع في سلسلة من الكؤوس بيشر ذات سعة 150 ملل، تحوي كل منها قضيب مغناطيسي، 50 ملل من كل تمديد، صف 50 ملل من المحلول الموقى، ضع الكؤوس في خلاط مغناطيسي و قم بالخلط، في حدود 3 دقائق، نبدأ أولاً بالمحلول الأقل تركيز لتجنب تأثير الذاكرة، أتم قراءة الجهد بالملي فولط، أشطف و امسح الخلية بين كل قياس، أرسم منحنى المعايرة، الأفضلية أن تجرى القياسات عند درجة الحرارة 25م°، ميل المنحنى الشاهد يتغير بدرجة الحرارة بحوالي 1 ملي فولط لكل 5 م°.

. طريقة العمل:

على حجم 50 ملل من الماء أضف قطرة من محلول أزرق البروموتيمول، عدل بحمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم حتى انقلاب لون الكاشف، أضف 50 ملل من المحلول الموقى، أغمس القطبين، حرك بسرعة متوسطة بالخلط الكهربائي ثم قم بالقياس عند 3 دقائق، أو بعد الاستقرار، أرجع الى المنحنى المعياري (الشاهد)..

. التعبير عن النتائج:

من أجل عينة اختبار حجمها 50 ملل، المنحنى يعطي مقدار (كمية) الفلوريد معبر عنها بالملي غرام لكل لتر ماء.

خلاصة الفصل:

خصصنا هذا الفصل لدراسة طرق تحديد كمية الفلوريد في المياه الصالحة للشرب، و هي طرق متعددة و لها نتائج متباينة من حيث مردوديتها، ولذا اخترنا طريقة مطياف الأشعة فوق البنفسجية لاستعمالها في دراستنا لما لها من دقة عالية لتحديد كمية الفلوريد وسهولة استعمال الجهاز الخاص بها.

الجزء التطبيقي

الفصل السادس:

الطرق و الادوات

VI-1 مقدمة الفصل:

في هذا الفصل نقدم تجربة عملية لإزالة أيونات الفلوريد من مياه مركب المخادمة 1، تعتمد على إضافة الجير $[Ca(OH)_2]$ من أجل ترسيب أيون الفلوريد، و كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$ من أجل إحداث التخثر، و تشكيل راسب، قصد التحقق من مدى فعاليتها مع الاخذ بعين الاعتبار الخصائص الفيزيوكيميائية للمياه و الظروف البيئية و كذا الجانب الاقتصادي.

VI-2 أخذ عينات الماء:

بعد أن حددنا موقع المنبع المقصود إجراء الدراسة حوله و هو مركب المخادمة 1، تم أخذ العينة منه وفق الخطوات التالية:

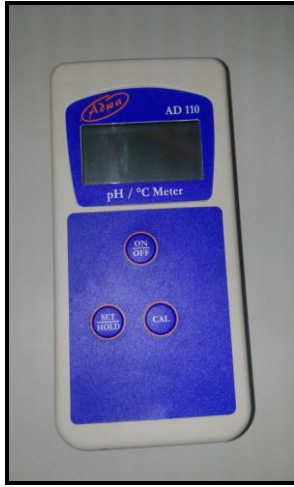
- ترك الحنفية مفتوحة لمدة زمنية لتصريف الأجسام العالقة.
- استعمال قارورات من بولي اثيلين مغسولة جيدا بالماء المقطر ثم بماء المنبع.
- ملئ القارورة مع الحرص على ملئها كلها وعدم ترك الهواء داخلها.
- غلق القارورة بإحكام .
- عدم تعرضها لأشعة الشمس.
- نقلها في حاوية تبريد للمحافظة على درجة الحرارة العادية.
- وضع بطاقة تحوي اسم المنبع، نوعه وتاريخ اخذ العينة.

VI-3 تحضير العينات:

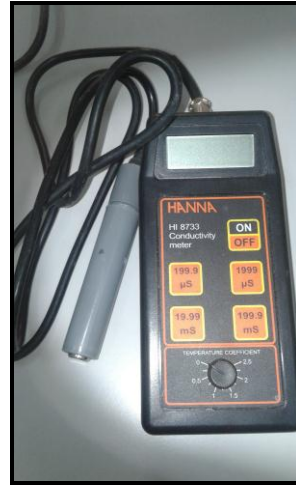
ت- إضافة الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$:

- ❖ تحضير 05 بيشر زجاجي مخروط ذو سعة 250 مل.
 - ❖ ملأ كل بيشر من ماء المنبع الى غاية 250 مل.
 - ❖ إضافة لكل منها كمية من الجير $[Ca(OH)_2]$ بقيم مختلفة (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل.
 - ❖ وضع البيشر على جهاز الخلاط المغناطيسي، تشغيل الجهاز لمدة 15 دقيقة.
 - ❖ بعد نهاية الخلط يوضع البيشر في مكان مناسب من أجل الترسيب (Décantation).
 - ❖ بعد الترسيب يتم ترشيح (Filtration) العينات باستعمال دوارق و أقماع زجاجية و أوراق ترشيح.
- ث- إضافة كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$:
- ❖ بنفس الطريقة السابقة يتم تحضير عينات الجير.
 - ❖ إضافة تراكيز متزايدة من كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$ بقيم مختلفة (10، 20، 30، 50، 100) ملغ/ل.
 - ❖ بعد إضافة كبريتات الألمنيوم يوضع البيشر فوق جهاز الخلط لمدة 15 دقيقة.
 - ❖ بعد نهاية الخلط يوضع البيشر في مكان مناسب من أجل الترسيب (Décantation).

- ❖ بعد الترسيب يتم ترشيح (Filtration) العينات باستعمال دوارق و أقماع زجاجية و أوراق ترشيح.
- ❖ قياس الناقلية الكهربائية (CE) و الدليل الهيدروجيني (pH) لكل العينات (شكل 11 و 12).



الشكل: (12) جهاز قياس pH (pH mètre)



الشكل: (11) جهاز قياس الناقلية (Conductimètre)

- ❖ استعمال قارورات بلاستيكية بعد غسلها جيدا بالماء المقطر، و وضع عليها بطاقات تحتوي على رقم العينة و مكوناتها.
- ❖ تجميع العينات الناتجة عن عملية التحضير و نقلها إلى مخبر الجزائرية للمياه من أجل تحديد تركيز الفلوريد.

VI - 4- معايرة أيون الفلوريد:

تحديد تركيز الفلور اعتمادا على مقدار الامتصاص الذي يحدده الجهاز المستعمل وهو (Spectrophotomètre

(RD2800، شكل 13).



الشكل : (13): جهاز قياس تركيز الفلوريد Spectrophotomètre DR2800.
(جهاز المطياف فوق بنفسجي)

- ❖ بعد فتح الجهاز نضغط على (Hach programs) ، يتم اختيار البرنامج الخاص بالفلور بكتابة الرقم 190 باستعمال اللوحة الرقمية التي تظهر على الجهاز ثم الضغط على تعليمة (Start) .
- ❖ نقوم بتعديل صفر الجهاز و ذلك بوضع 10 ملل من الماء المقطر في الانبوب المخصص ثم نضيف 2 ملل من الكاشف (SPADNS)، نرج و نغلق الانبوب ثم يوضع في الجهاز، نشغل التوقيت بالضغط على رمز الساعة في الجهاز، و ننتظر مدة دقيقة، ثم نضغط على الصفر في الجهاز كي نقوم بضبط الصفر.
- ❖ في كل مرة نملاً الانبوب حتى التدرجة 10 ملل من العينة و نضيف لها 2 ملل من الكاشف (SPADNS)، و نرج و بعد ذلك ندخلها الجهاز الذي يقوم تلقائياً بإعطاء النتيجة على الشاشة و تتمثل في تركيز الفلوريد في العينة.



الشكل : (14): تحضير العينات.

الفصل السابع:

النتائج و التحاليل

VII- 1 مقدمة الفصل:

في هذا الفصل قمنا بتحديد تراكيز الفلوريد في العينات بعد إضافة الجير $[Ca(OH)_2]$ و كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$ ، لتقييم تخفيض الفلوريد عن طريق هذه التقنية مع التحقق من كمية الاضافات المناسبة للتخفيف من قيمة الفلوريد في المياه، حسب معايير منظمة الصحة العالمية (OMS) 1,5 ملغ/ل.

VII- 2 نتائج التحاليل الفيزيوكيميائية:

2- 1 الخصائص الفيزيوكيميائية قبل المعالجة:

نتائج تحليل مياه المنبع قبل المعالجة موضحة في الجدول التالي:

جدول (09). الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه بئر مركب المخادمة 1.

المعايير الدولية Norme International	التركيز Concentration	الخصائص الفيزيو الكيميائية Paramètres Physico-chimiques
6,5 - 8,5	7,72	pH
2,8	2,98	Conductivité à 25°C ms/cm
1,5	1,62	Fluore F ⁻ : mg/l (F ₀)

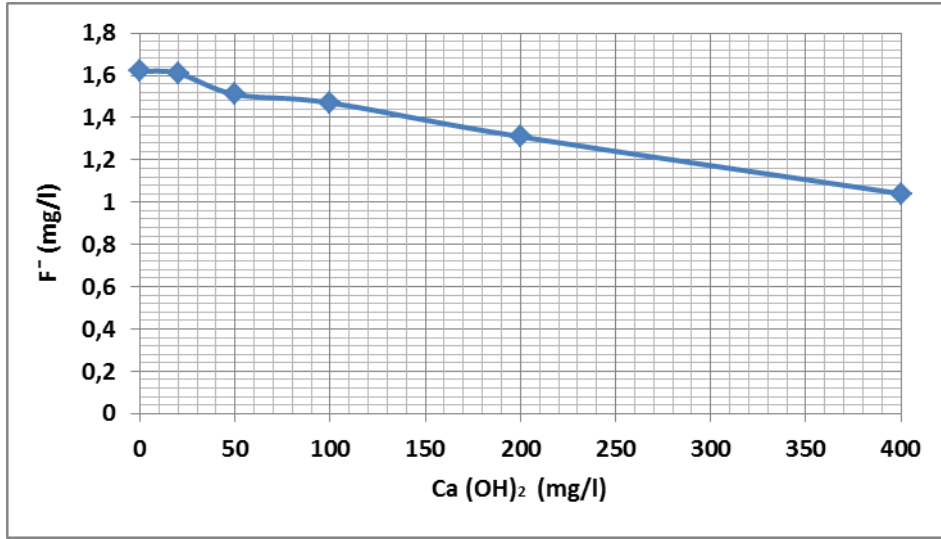
نلاحظ من جدول (09) أن قيم الدليل الهيدروجيني (pH) مقبولة، أما الناقلية الكهربائية (CE) فتتفوق المعايير الجزائرية، نفسر ذلك بملوحة هذه المياه، أما قيمة تركيز الفلوريد (1,62 ملغ/ل) فتتفوق معايير منظمة الصحة العالمية (OMS) 1,5 ملغ/ل.

2- 2 الخصائص الفيزيوكيميائية بعد المعالجة بالجير $[Ca(OH)_2]$:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعينه، نضيف تراكيز متزايدة من الجير $Ca(OH)_2$ (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل، بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (10). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة $[Ca(OH)_2]$.

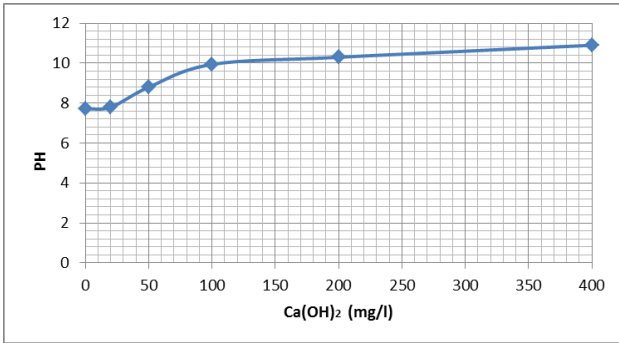
رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة $Ca(OH)_2$ (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	7,8	8,8	9,9	10,3	10,9
CE (ms/cm)	2,98	3,05	3,13	3,29	3,35	3,44
F ⁻ (mg/l)	1,62	1,61	1,51	1,47	1,31	1,04



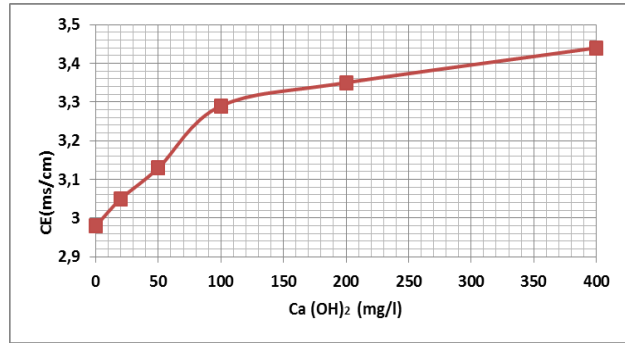
شكل (15). تغيرات قيم الفلوريد (F⁻) بدلالة الجير Ca(OH)₂.

من الشكل (15) نلاحظ انخفاض في تركيز أيونات الفلوريد، بنسبة تصل إلى 36 %، حيث ينخفض من 1,62 ملغ/ل إلى 1,04 ملغ/ل بعد إضافة 400 ملغ من الجير Ca(OH)₂، وذلك بسبب تكون الفلورين (CaF₂)، وهو منتج مركب غير قابل للذوبان يترسب على شكل ندف (flocs)، يتم إزالته عن طريق الترشيح، أما نسبة الجير المضافة للحصول على تركيز 1,47 ملغ/ل و الموافقة للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل) فتقدر بـ 100 ملغ/ل، وهي القيمة المثلى في حالة إضافة الجير فقط.

تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 16)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 17) للعينات المدروسة بدلالة قيمة Ca(OH)₂:



شكل (17). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)₂.



شكل (16). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)₂.

نسجل ارتفاع للناقلية الكهربائية في المياه المدروسة مع تزايد كمية الجير المضافة، و تصل في نهاية التفاعل إلى 3,44 ms/cm بعد اضافة 400 ملغ/ل، نفس ذلك بزيادة ملحوظة هذه المياه، ففي نهاية التفاعل تترسب أملاح الكالسيوم (CaCO₃, CaF₂) و المغنيزيوم (Mg(OH)₂)، و النظام يصل الى توازنه.

كما نلاحظ زيادة قيمة الـ pH، حيث ارتفع من 7,72 الى 10,9 في المياه المدروسة بتزايد كمية الجير المضافة، ففي نهاية تفاعل أيونات الهيدروكسيد (OH^-) مع البيكربونات (HCO_3^-) يستقر الـ pH لكل عينة، بسبب زيادة القاعدية.

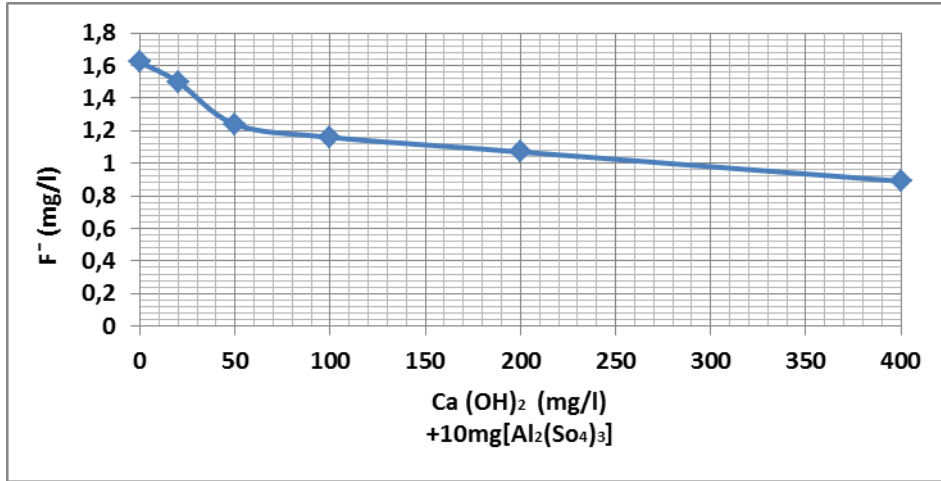
2 - 3 الخصائص الفيزيوكيميائية بالمعالجة بالجير $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ و كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$:

2 - 3 - 1 إضافة 10 ملغ/ل من $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعينة، نضيف تراكيز متزايدة من الجير $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل، مع إضافة 10 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$ لكل عينة، و بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح قبل و بعد إضافة $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$ ، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (11). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 10 ملغ/ل من $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$.

رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	7,86	7,86	7,86	7,81	7,75
CE (ms/cm)	2,98	2,98	2,92	2,83	2,82	2,74
F^- (mg/l)	1,62	1,50	1,24	1,16	1,07	0,89



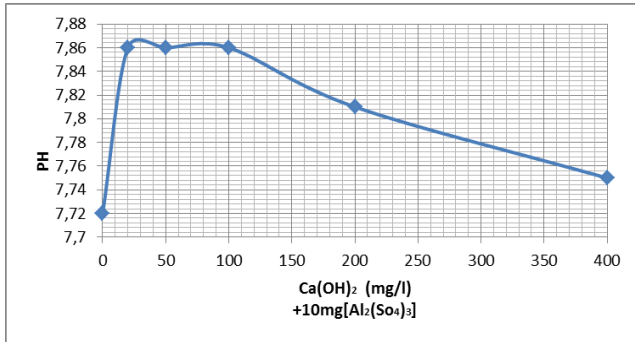
شكل (18). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

نلاحظ من الشكل 18 انخفاض في تركيز أيونات الفلوريد بنسبة 45 %، بعد إضافة 400 ملغ/ل من الجير $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و 10 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{So}_4)_3]$ ، و ذلك نتيجة ترسب أيون الفلوريد على شكل فلورسبار (CaF_2)، بالإضافة الى إدمصاص (Adsorption) الفلوريد على هيدروكسيد الألمنيوم $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ الناتج من التفاعل،

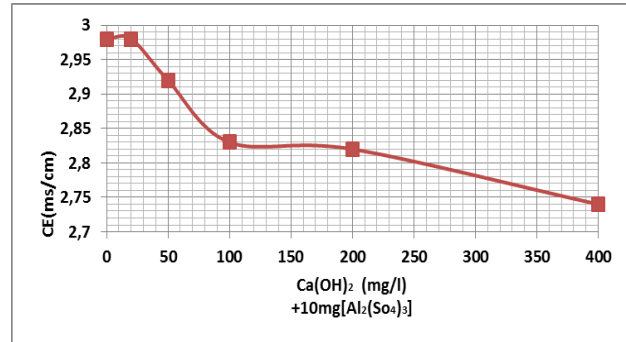
و للحصول على تركيز أيونات الفلوريد 1,50 ملغ/ل و الموافق للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل) فتقدر القيمة المثلى للإضافة من الجير بـ 20 ملغ/ل، عند إضافة 10 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم.

تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 19)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 20) للعينات المدروسة بدلالة

قيمة تركيز الجير Ca(OH)_2 :



شكل (20). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)_2 .



شكل (19). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)_2 .

بعد إضافة الجير Ca(OH)_2 و ترسب أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم و وصول النظام الى توازنه، ثم إضافة 10 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ ، و في نهاية التفاعل نسجل انخفاض للناقلية الكهربائية في عينات المياه المدروسة بعد إضافة كبريتات الامونيوم، حيث انخفضت الى 2,74 ms/cm، نفس ذلك بتناقص الملحوظ لهذه المياه.

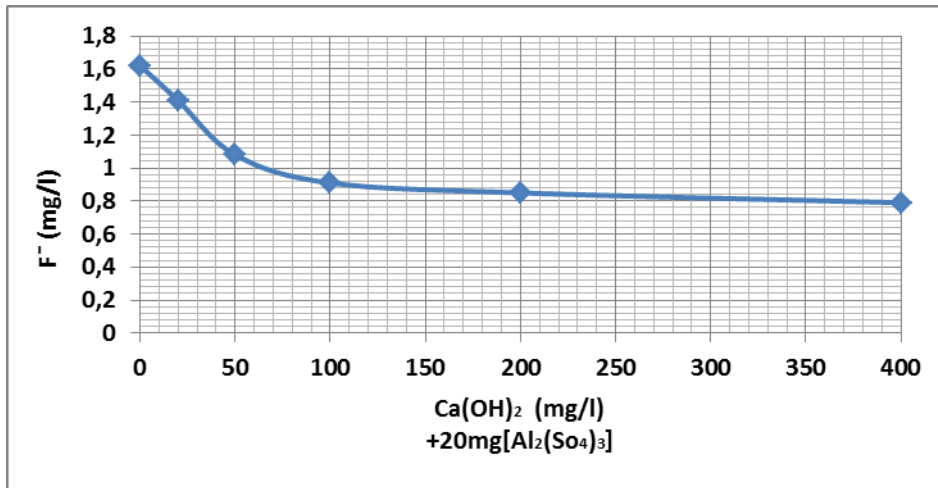
كما نلاحظ انخفاض قيمة الـ pH، من 10,9 الى 7,75 للعيينة الخامسة، نفس ذلك بتناقص القلوية للمياه المدروسة .

2 - 3 - 2 إضافة 20 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعينه، نضيف تراكيز متزايدة من الجير $Ca(OH)_2$ (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل، مع إضافة 20 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[Al(SO_4)_3]$ لكل عينه، و بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح قبل و بعد إضافة $[Al(SO_4)_3]$ ، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (12). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 20 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$.

رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة $Ca(OH)_2$ (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	7,70	7,69	7,69	6,73	6,71
CE (ms/cm)	2,98	3,00	2,98	2,87	2,84	2,84
F^- (mg/l)	1,62	1,41	1,08	0,91	0,85	0,79

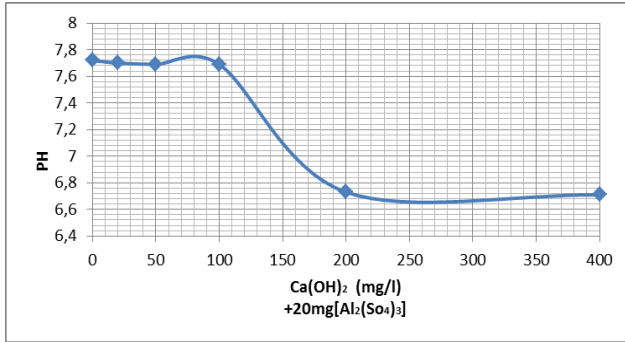


شكل (21). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$.

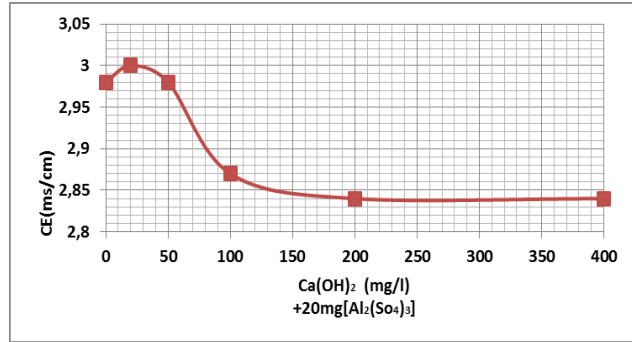
نلاحظ من الشكل 21 انخفاضا متزايدا في تركيز أيونات الفلوريد بنسبة 51 %، بعد إضافة 400 ملغ/ل من الجير $Ca(OH)_2$ و 20 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[Al(SO_4)_3]$ ، بالمقارنة مع الاضافة السابقة لنفس الكمية من الجير و 10 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم، و القيمة المثلى للإضافة من الجير تقدر بـ 20 ملغ/ل و 20 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم، للحصول على تركيز الفلوريد 1,41 ملغ/ل، و الموافق للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل).

تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 22)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 23) للعينات المدروسة بدلالة

قيمة Ca(OH)_2 :



شكل (23). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)_2 .



شكل (22). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)_2 .

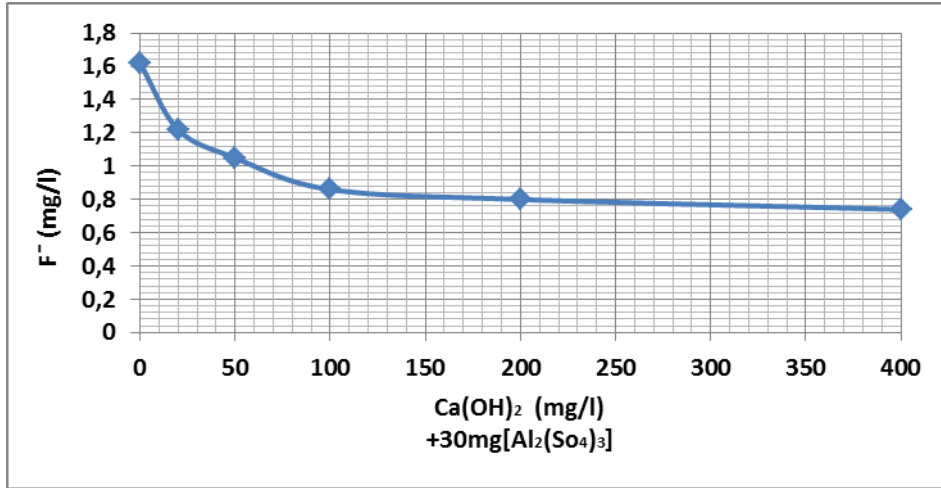
بعد إضافة الجير Ca(OH)_2 و ترسب أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم و وصول النظام الى توازنه، ثم إضافة 20 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ ، و في نهاية التفاعل نسجل انخفاض للناقلية الكهربائية الى 2,84 ms/cm للعينة الخامسة، نفس ذلك بتناقص الملوحة لهذه المياه. كما نلاحظ انخفاض قيمة الـ pH، و من 10,9 الى 6,71 للعينة الخامسة، نفس ذلك بتناقص القلوية للمياه المدروسة .

2 - 3 - إضافة 30 ملغ/ل من $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعينة، نضيف تراكيز متزايدة من الجير Ca(OH)_2 (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل، مع إضافة 30 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ لكل عينة، و بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح قبل و بعد إضافة $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ ، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (13). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 30 ملغ/ل من $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$.

رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة Ca(OH)_2 (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	6,84	6,83	6,08	6,07	6,11
CE (ms/cm)	2,98	2,99	2,98	2,98	2,98	2,94
F^- (mg/l)	1,62	1,22	1,05	0,86	0,80	0,74

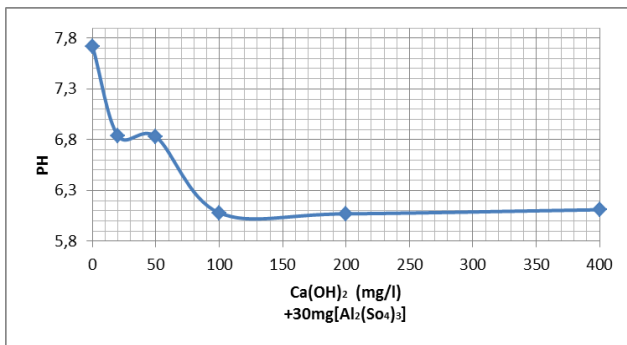


شكل (24). تغيرات قيم الفلوريد (F⁻) بدلالة الجير Ca(OH)₂.

الشكل 24 يوضح انخفاض في تركيز أيونات الفلوريد بنسبة 54 %، بعد إضافة 400 ملغ/ل من الجير Ca(OH)₂ و 30 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم [Al(SO₄)₃]، حيث أن كل قيم تركيز الفلوريد ضمن مجال معايير منظمة الصحة العالمية من 0,5 ملغم/ لتر إلى 1,5 ملغم/ لتر، القيمة المثلى للإضافة من الجير تقدر بـ 20 ملغ/ل و 30 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم، للحصول على تركيز أيونات الفلوريد 1,22 ملغم/ لتر.

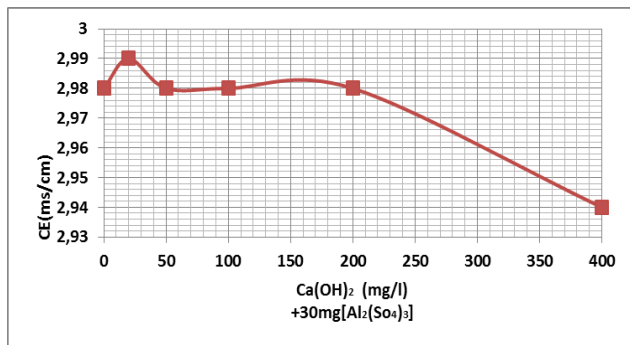
تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 25)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 26) للعينات المدروسة بدلالة

قيمة Ca(OH)₂:



شكل (26). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH)

لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)₂.



شكل (25). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE)

لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)₂.

بعد إضافة الجير Ca(OH)₂ و ترسب أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم و وصول النظام الى توازنه، ثم إضافة 30 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم [Al(SO₄)₃]، و في نهاية التفاعل نسجل انخفاض للناقلية الكهربائية في عينات المياه

المدرسة من الاضافة الاولى الى الاضافة الثانية الى 2,94 ms/cm للعينة الخامسة، نفسر ذلك بتناقص الملوحة لهذه المياه.

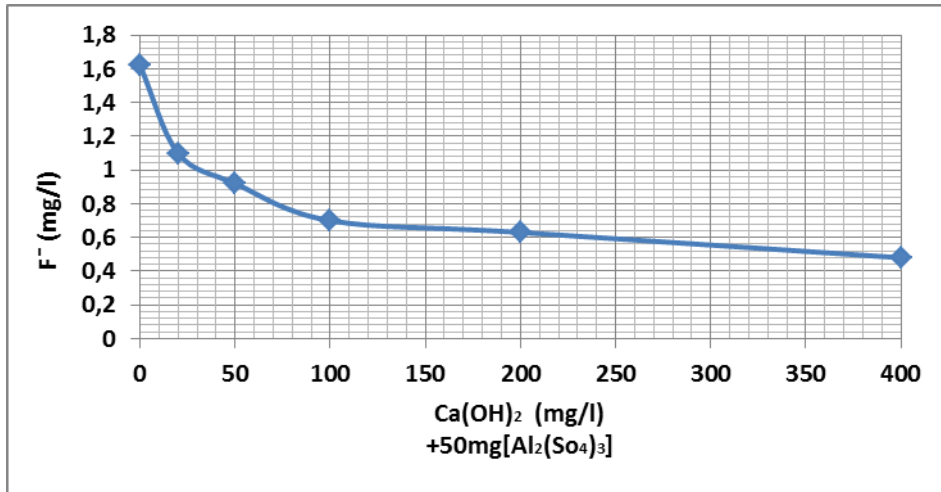
كما نلاحظ انخفاض قيمة الـ pH، من 7,8 الى 6,84 للعينة الاولى، و من 10,9 الى 6,11 للعينة الخامسة، نفسر ذلك بتناقص القلوية للمياه المدرسة .

2 - 3 - 4 إضافة 50 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعينة، نضيف تراكيز متزايدة من الجير $Ca(OH)_2$ (20، 50، 100، 200، 400) ملغ/ل، مع إضافة 50 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[Al(SO_4)_3]$ لكل عينة، و بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح قبل و بعد إضافة $[Al(SO_4)_3]$ ، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (14). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 50 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$.

رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة $Ca(OH)_2$ (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	6,14	6,05	5,94	5,99	5,98
CE (ms/cm)	2,98	3,00	2,98	2,95	2,95	2,90
F^- (mg/l)	1,62	1,10	0,92	0,70	0,63	0,48



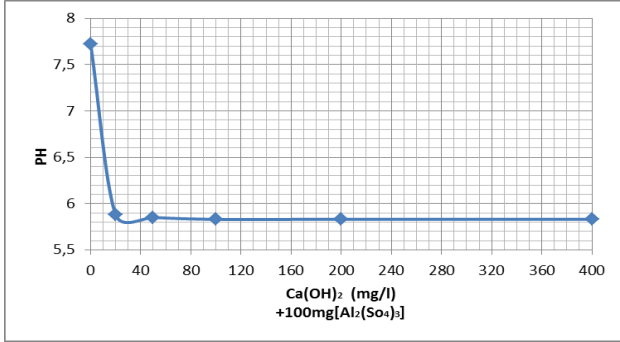
شكل (27). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$.

نلاحظ من الشكل 27 انخفاض في تركيز أيونات الفلوريد بنسبة 70 %، بعد إضافة 400 ملغ/ل من الجير

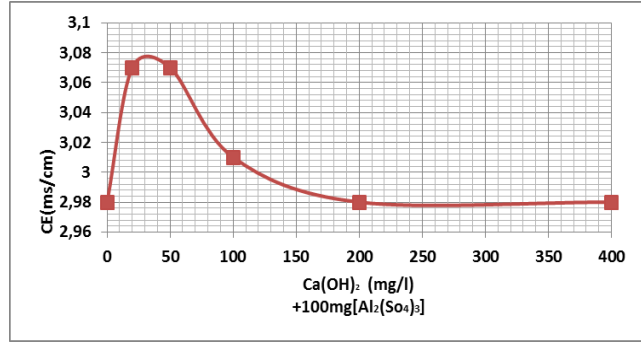
Ca (OH)₂ و 50 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم [Al(SO₄)₃] ، القيمة المثلى للإضافة من الجير تقدر بـ 20 ملغ/ل و 50 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم، للحصول على تركيز أيونات الفلوريد 1,10 ملغم/ لتر، الموافق للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل).

تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 28)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 29) للعينات المدروسة بدلالة

قيمة Ca (OH)₂:



شكل (29). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)₂.



شكل (28). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)₂.

بعد إضافة الجير Ca (OH)₂ و ترسب أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم و وصول النظام الى توازنه، ثم إضافة 50 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم [Al(SO₄)₃] ، و في نهاية التفاعل نسجل انخفاض للناقلية الكهربائية في عينات المياه المدروسة من الاضافة الاولى الى الاضافة الثانية، الى 2,90 ms/cm للعيونة الخامسة، نفس ذلك بتناقص الملوحة لهذه المياه.

كما نلاحظ انخفاض قيمة الـ pH، من 7,8 الى 6,14 للعيونة الاولى، و من 10,9 الى 5,98 للعيونة الخامسة،

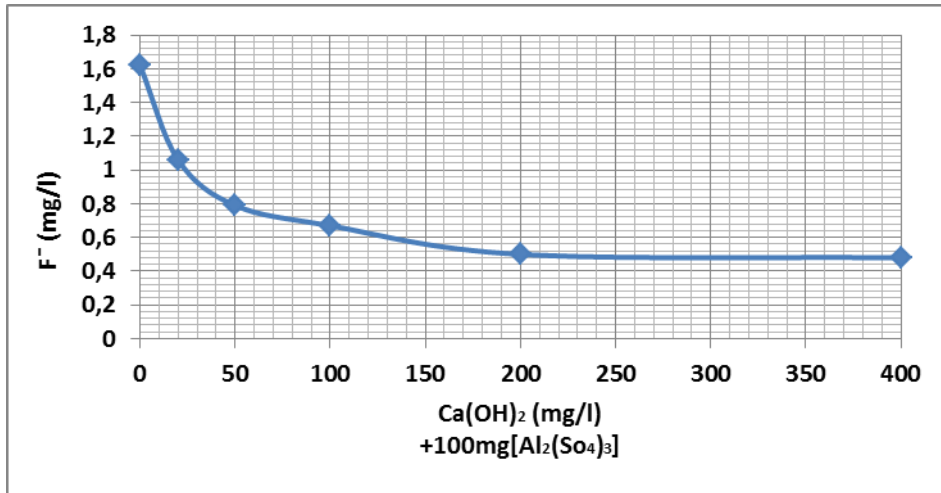
و هي قيم أقل من المعايير الجزائرية، نفس ذلك بتناقص القلوية للمياه المدروسة .

2 - 3 - 5 إضافة 100 ملغ/ل من [Al(SO₄)₃]:

نحضر خمسة (05) عينات من مياه الدراسة (مركب المخادمة 01) بحجم 250 ملل للعيونة، نضيف تراكيز متزايدة من الجير Ca(OH)₂ (20 ، 50 ، 100، 200، 400) ملغ/ل، مع إضافة 100 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم [Al(SO₄)₃] لكل عينة، و بعد الخلط ثم التفاعل والترشيح قبل و بعد إضافة [Al(SO₄)₃]، نعاير أيونات الفلوريد و نقيس الناقلية الكهربائية و الدليل الهيدروجيني، أهم النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول التالي:

جدول (15). تحليل فيزيوكيميائي بعد إضافة 100 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$.

رقم العينة	1	2	3	4	5	6
قيمة $Ca(OH)_2$ (mg/l)	0	20	50	100	200	400
pH	7,72	5,88	5,85	5,83	5,83	5,83
CE (ms/cm)	2,98	3,07	3,07	3,01	2,98	2,98
F^- (mg/l)	1,62	1,06	0,79	0,67	0,50	0,48

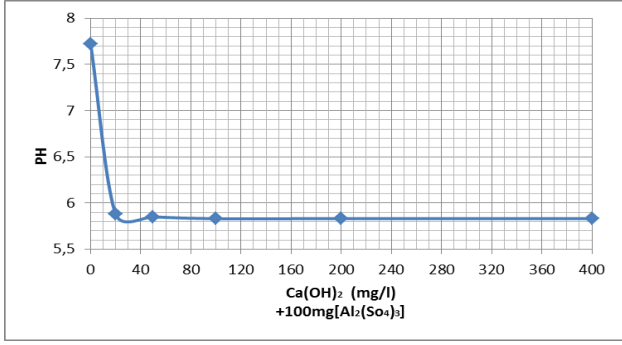


شكل (30). تغيرات قيم الفلوريد (F^-) بدلالة الجير $Ca(OH)_2$.

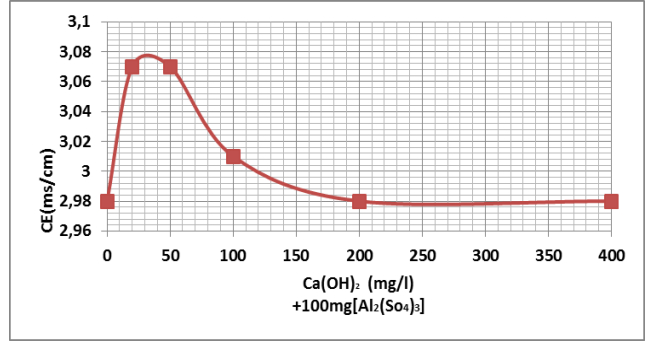
نلاحظ انخفاض متزايد في تركيز أيون الفلوريد (شكل 30)، بنسبة 70 % في العينة الخامسة، بعد إضافة الجير $Ca(OH)_2$ و 100 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[Al(SO_4)_3]$ ، و ذلك نتيجة ترسب أيون الفلوريد على شكل فلورسبار (CaF_2)، بالإضافة الى إدمصاص (Adsorption) الفلوريد على هيدروكسيد الألمنيوم $[Al(OH)_3]$ الناتج من التفاعل، حيث أن قيم تركيز الفلوريد الاربعة الاولى ضمن مجال معايير منظمة الصحة العالمية من 0,5 ملغم / لتر إلى 1,5 ملغم / لتر. ، القيمة المثلى للإضافة من الجير تقدر بـ 20 ملغ/ل و 100 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم، للحصول على تركيز أيونات الفلوريد 1,06 ملغم/ لتر، الموافق للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل).

تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 31)، و الدليل الهيدروجيني pH (شكل 32) للعينات المدروسة بدلالة

قيمة $Ca(OH)_2$:



شكل (32). تغيرات قيم الدليل الهيدروجيني (pH) لكل من العينات مع تغير قيمة Ca(OH)_2 .



شكل (31). تغيرات قيم الناقلية الكهربائية (CE) لكل من العينات مع تغير قيمة الجير Ca(OH)_2 .

بعد إضافة الجير Ca(OH)_2 و ترسب أملاح الكالسيوم و المغنيزيوم و وصول النظام الى توازنه، ثم إضافة 100 ملغ/ل من كبريتات الامونيوم $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ ، و في نهاية التفاعل نسجل انخفاض للناقلية الكهربائية في عينات المياه المدروسة من الاضافة الاولى الى الاضافة الثانية، الى 2,98 ms/cm للعيينة الخامسة، نفس ذلك بتناقص الملوحة لهذه المياه.

كما نلاحظ انخفاض قيمة الـ pH، من 7,8 الى 5,88 للعيينة الاولى، و من 10,9 الى 5,83 للعيينة الخامسة، و هي قيم أقل من المعايير الجزائرية، نفس ذلك بتناقص القلوية للمياه المدروسة .

VII- 3- الدراسة الاقتصادية:

بينت هذه الدراسة أنه يمكن تخفيض تركيز أيون الفلوريد في المياه الصالحة للشرب بطريقتين:
أولاً: المعالجة بالجير، حيث انخفض تركيز أيون الفلوريد بنسبة 36 %، و القيمة المثلى للإضافة هي 100 ملغ/ل من $Ca(OH)_2$ للحصول على تركيز الفلوريد 1,47 ملغ/ل موافقة للمعايير العالمية.
ثانياً: المعالجة بالجير و كبريتات الالومنيوم، حيث تصل نسبة انخفاض تركيز أيونات الفلوريد إلى 70 %، و القيمة المثلى للإضافة هي 20 ملغ/ل من $Ca(OH)_2$ و 10 ملغ/ل من $[Al(SO_4)_3]$ ، للحصول على تركيز 1,5 ملغ/ل موافق للمعايير العالمية.
و من أجل الاختيار بين الطريقتين يجب مراعات الجاني الاقتصادي، حيث نقوم بحساب تكلفة تخفيض الفلوريد في 1 م³ من الماء، علماً أن السعر الوحدوي ل 100 غ من $Ca(OH)_2$ هو 73,5 دج و 100 غ من $[Al(SO_4)_3]$ هو 512,8 دج، و الجدول التالي يبين تكلفة تخفيض الفلوريد ل 1 م³ من مياه مركب المخادمة 1 :

جدول (16). تكلفة تخفيض الفلوريد ل 1 م³ من مياه مركب المخادمة 1.

الطريقة	المركب	تركيز المركب (مغ/ل)	تركيز الفلوريد قبل المعالجة (مغ/ل)	تركيز الفلوريد بعد المعالجة (مغ/ل)	ثمن المركب (دج) ل 100 غ	تكلفة 1 م ³ من الماء (دج)
I	$Ca(OH)_2$	100	1.62	1.47	73,5	73,50
II	$Ca(OH)_2$	20	1.62	1.50	512,8	65,98
	$[Al(SO_4)_3]$	10				

خلاصة الفصل:

من خلال النتائج المتحصل عليها نجد أن قيمة تركيز أيون الفلوريد في مياه مركب المخادمة 1 تفوق معايير منظمة الصحة العالمية (OMS) 1,5 ملغ/ل، و تبلغ قيمتها (1,62 ملغ/ل)، ومن أجل تخفيضها قمنا باستعمال المعالجة بطريقة الجير $Ca(OH)_2$ حيث انخفض التركيز الى 36 %، و عند إضافة كبريتات الالومنيوم $[Al(SO_4)_3]$ الى الجير، تأخذ هذه النسبة في الزيادة حسب الكميات المضافة من كبريتات الالومنيوم $[Al(SO_4)_3]$ ، حيث ترتفع الى 45 % بعد إضافة 10 ملغ/ل من كبريتات الالومنيوم، و الى 51 % بعد إضافة 20 ملغ/ل من كبريتات الالومنيوم، وبعد إضافة 30 ملغ/ل من كبريتات الالومنيوم تصل النسبة 54 %، و تبلغ 70 % بعد إضافة 50 ملغ/ل و 100 ملغ/ل من كبريتات الالومنيوم.

و بالأخذ بعين الاعتبار القيم المثلى للإضافة، و مردود المعالجة إضافة الى التكلفة الاقتصادية، نلاحظ أن الطريقة الثانية هي الاحسن من ناحية تركيز الاضافة و المردود و كذا التكلفة.

الخلاصة العامة

الخلاصة :

من خلال هذه الدراسة حاولنا التعرف على أحد أهم مكونات المياه الصالحة للشرب، و له تأثير كبير على صحة الانسان و ببيئته وهو الفلوريد، هذا العنصر الكيميائي لا يتواجد في المياه فقط، بل نجده في أغلب الأغذية الواسعة الاستهلاك في الجنوب الشرقي الجزائري عموما و في منطقة ورقلة خصوصا، يؤثر الفلوريد تأثيرا سلبيا على الانسان و البيئة إذا لم تحترم المعايير المحددة من طرف منظمة الصحة العالمية (OMS) و التي حددت التركيز المناسب بـ 1,5 ملغ/ل.

بناء على دراستنا هذه، و بالرجوع الى الدراسات السابقة في نفس المجال ، يلاحظ أن تركيز أيون الفلورايد لأغلب مياه المنطقة عموما يتجاوز التراكم المسموح، و عليه يجب تخفيضها الى الحد الذي لا يؤثر على الانسان و صحته.

وهناك عدة طرق للتخلص من التركيز الزائد الفلوريد منها : الترسيب، الامتزاز و الأغشية، و قد اخترنا في دراستنا هذه تطبيق طريقة تعتمد على إمكانية معالجة و نزع الفلوريد الزائد باستعمال الجير و كبريتات الالمنيوم من المياه الصالحة للشرب.

بعد القيام بالتجارب اللازمة و تحليل و دراسة النتائج توصلنا الى أنه باستعمال المعالجة بالجير $Ca(OH)_2$ فقط انخفض التركيز الى 36 %، حيث انخفض تركيز أيونات الفلوريد من 1,62 الى 1,04 ملغ/ل، بينما عند إضافة كبريتات الالمنيوم $[Al(SO_4)_3]$ الى الجير لا حظنا أن نسبة الانخفاض تتزايد مع قيمة كبريتات الالمنيوم المضافة، الى أن تبلغ نسبة 70 %، حيث انخفض تركيز الفلوريد من 1,62 الى 0,48 ملغ/ل، اما القيمة المثلى المختارة في هذه المذكرة فهي اضافة 20 ملغ/ل من الجير $Ca(OH)_2$ مع 10 ملغ/ل من كبريتات الالمنيوم $[Al(SO_4)_3]$ ، حيث ينخفض تركيز أيونات الفلوريد من 1,62 الى 1,41 ملغ/ل، و هي قيمة موافقة للمعايير العالمية (1,5 ملغ/ل).

المراجع

- [1] Annuaire statistique 2016 de la wilaya de ouargla, Mars 2017 .
- [2] Richard D Duncan "Elements of faith : faith facts and learning lessons from the periodic table",GreenForest, Ark". : Master Books , ©2008
- [3] Kirch P(2004).Modern Fluoroorganic chemistry.
- [4] L.H. Weinstein and A. Davison, «Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animals"CABI Publishing.
- [5] Pontié M, Schotter J C, Lhassani A, Diawara C K october-november(2006) ; Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, élimination domestique et industrielle du fluor en excès, l'actualité chimique-N°301-302.
- [6] Cooke, J., Johnson, M., Davison, A. and Bradshaw, A. Fluoride in plants colonizing fluorspar mine waste in the Peak District and Weardale. Environmental Pollution (1976)
- [7] Alvarez JA, Rezende KMPC, Marocho SMS, Alves FBT, Celiberti P, Ciamponi AL (2009). "Dental fluorosis: exposure, prevention and management" (PDF). Med Oral Patol Oral Cir Bucal 14 (2): E103–7. PMID 19179949
- [8] Yeung CA (2008). "A systematic review of the efficacy and safety of fluoridation". Evid (2007). Based Dent 9 (2): 39–43. doi:10.1038/sj.ebd.6400578. PMID 18584000. Lay summary – NHMRC
- [9] Wang Y, et al.. Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients.American Journal of Roentgenology (1994)
- [10] Meenakshi , R.C. Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous Materials B137, 2006
- [11] Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6.
- [12] Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,Eddition de l'école polytechnique de Montréal, 1997
- [13] Srimurali M., Pragathi A. Karthikeyan J., A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. Environmental Pollution 99, 1998,
- [14] Pierre M., Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eau de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.
- [15] Garmes H., Persinb F., Sandeauxb J., Pourcellyb G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, Desalination 2002

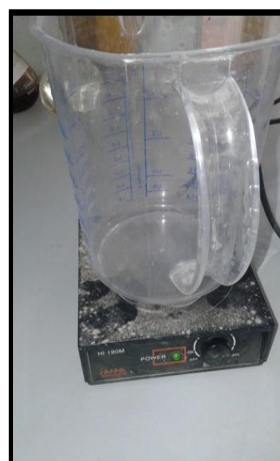
- [16] Maxime P., Hervé B., Courfia K., Hortense E-T., Studies of halide ions mass transfer in Nano-filtration application to selective defluorination of brackish water. Desalination 2003
- [17] C. K. DIAWARA , H. ESSI-TOME , A. LHASSANI , M. PONTIE , H. BUISSON
" filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en afrique: Cas du fluor au SENEGAL"
MSAS'(2004)page 130,pdf
- [18] H. Lounici , L. Adour, H.Grib, D.Belhocine, N. Mameri. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger ,
10 Avenue Pasteur , Belfort, Alger .Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
- [19]SAFER Mouhamed Cawki, "le fluor dans les eaux souterraines de sud Algérien, bilan chimique, problèmes engendrés et procédé de défluoruration », mémoire magister, Ouargla (2006).
- [20]OMS: fluor et santé, série de la monographie, (1972), Critère d'hygiène de l'environnement n°36,
fluor et fluorure, (1985), OMS Genève.
- [21]BENAROUS Aida, SLIMANI Samah, « défluoruration des eaux de la région d'Ouargla par précipitation ». Etude des paramètres influents, 2008.
- [22]GLS- Memo tec 15- l'élimination du fluor dans l'eau destinées à la consommation humain (E-mail :
contact @gls.com)
- [23]Banks R. E et Gold White., (1969) environ contrôle, 8. Étabolis of fluorine 18. In domestic animals,
AM j. physical, P; 383-389,

الملحقات

الأجهزة:



ميزان كهربائي حساس



مخلاط مغناطيسي

المركبات الكيميائية:



كبريتات الألمنيوم $[Al_2(SO_4)_3]$



هيدروكسيد الكالسيوم $(Ca(OH)_2)$



الكاشف (SPADNS)