The Second International Scientific Conference
المؤتمر العلمي الدولي الثاني لتكنولوجيا علوم البحار
For Marine Science Technology
لتكنولوجيا علوم البحار
Sabratha – Libya 09-10/03/2021 صبراتة - ليبيا

معالجة التلوث البحري بتصنيع هيبوكلوريت الصوديوم (الوراكينة) من المحلول الملحي الراجع من محطة زوارة

ريحان الشيباني الغول

Rihanalghol@gmail.com

الملخص:

أصبحت ندرة المياه أحد أكبر التحديات التي يواجهها البشر في الوقت الحاضر, و قد أصبحت تحلية المياه تستخدم على نطاق واسع لتوفير المياه الآمنه والنظيفة في العديد من البلدان.

ويمثل التخلص من المياه المالحة الناتجة من تحلية المياه تحدياً بيئياً كبيراً لمعظم المحطات.

وتهدف هذه الدراسة إلى حل مشكلة المحلول الملحي (BRINE) وذلك بتحقيق فائدة مزدوجة من انتاج هيبوكلوريت الصوديوم (الوراكينه) لأغراض التطهير والتقليل من كمية المحلول الملحي الذي يتم ضخه إلى البحر مباشرة.

ويخلص البحث إلى أن استخدام هيبوكلوريت الصوديوم المتولد في الموقع هو الخيار الأكثر فعالية من حيث التكلفة من بين الخيارات الأخرى .

واتبعنا في هذا البحث المنهج التحليلي ، وتم أخذ عيّنات للماء الخام (ماء البحر) والماء الراجع من محطّة التحليّة بمدينة زوارة .

ولمحاكاة إنتاج الوراكينة في محطات التحلية لجأنا لإستخدام نموذج مصغّر للتقنيّة الكهروكيميائية المتمثّلة في مفاعل (خلية) ذُو شكل إسطواني يتكوّن من أقطاب نحاسيّة مغمورة في الإلكتروليت وبتوصيل هذا المفاعل بمصدر كهربي (power supply)عند جهد

(0.75 V) تم الحصول على تركيزات مقبولة من الكلورخلال مدة التحليل الكهربي والمتمثلة في 90 دقيقة ولقد وجدنا أن انتاجية الكلور من الماء الراجع أعلى منه في ماء البحر (10.93 ppm , 29.93 ppm) على التوالي .

1.1- المقدمة :

تعتبر تحلية مياه البحر في الشرق الأوسط مصدر حيوي وموثوق للمياه العذبة, فمعظم الدول العربية تعاني من نقصٍ حادٍ في الموارد المائية ، فلجأت لتحلية مياه البحر كحلّا لهذة المشكلة ، نجم عن هذه التكنولوجيا آثار سلبية على البيئه وخاصةَ البيئه البحريّة وتتمثّل في تصريف محلول ملحي مركَّز (Brine) المعروف بالماء الرّاجع في مياه البحر مباشرة [1]، مما يؤدّي مع مرور الوقت إلى زيادة تركيز ملوحة مياه البحر في المنطقة المحيطة مما يؤثر على بعض الأحياء المائية التي لا تحتمل الملوحة الزائدة [2] .

ثمَّ أنّ ضخ كميّات كبيرة من المياة الراجعة ذات الحرارة الأعلى من حرارة مياة البحر يعمل على خفض كمّيات الأكسجين المذاب في ماء البحر واللّازم لتنفس الكائنات البحرية مما يؤدي إلى فنائها أو هجرتها كما أنّه بزيادة تركيز الفوسفات في المياه الراجعة يؤدي إلى نمو الطحالب بكثره التي بدورها تزيد من استنفاذ الأكسجين المذاب في الماء وبالتالي التأثير على التنوّع الحيوي.

كما تلعب آليّات المعالجة التمهيديّة دوراً هامّاً في هذا الإطار، فتزيد الكيماويّات المضافة فيها عبء التلوث الحاصل أثناء إلقائها في البحر مباشره [1] .

فأخذ هذا البحث التّوصيات المقدّمة في الدراسة السّابقة بعنوان " تقيم الأثر البيئي لمحطات التحليّة على الساحل الغربي" بعين الاعتبار، وذلك عن طريق استخدام الماء الراجع في إنتاج هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl (الوراكينة) عوضاً عن صرفه في البحر، وهو الهدف الأساسي لهذه الدراسة.

1.2-أهميّة البحث:

يمثّل التخلّص من الماء شديد الملوحه الناتج من عمليات التحلية مشكلة كبرى تعانيها أغلب الدول التي تعتمدعلى محطات التحلية بالدرجة الأولى وخصوصا منطقة الشرق الأوسط التي تعاني من ندرة الماء الصالح للشرب ومع استمرار زيادة عمليات تحلية مياه البحر في مختلف بقاع العالم سوف يؤدّي في المستقبل إلى زيادة تركيز ملوحة ماء البحر و بالتالي التأثير سلباً على البيئه البحريّة.

وتكمن أهمية هذا البحث من الناحية البيئية إلى الحفاظ على البيئة والكائنات البحرية والحد من التلوث و توفير بيئة صحّية أفضل لأَجيال المستقبل، وتوفير الكثير من الأموال التي تصرف لعلاج الأضرار الناتجة عن التلوث.

وأمّا من النّاحية الإقتصاديّة فتصنيع مادة هيبوكلوريت الصوديوم الشائعة الإِستخدام في التعقيم وإزالة الروائح الكريهة من مصدر رخيص وبالتالي التقليل من تكلفة شرائها.

1.3-مفهوم تحلية المياه وآليّة عمل محطات التحليّة:

هي تحويل المياه المالحة إلى مياه نقيّة من الأملاح صالحة للإستخدام ويتم ذلك عبر طرق التحلية الشائعة[2] .

وبشكل عام تدخل مياه البحر إلى المحطة بعد حقنها بمحلول هيبوكلوريت الصوديوم لمعالجتها من المواد البيولوجية العالقة ويتم إضافة بعض الكيماوِيّات منها (البولي فوسفات) لمنع الترسبات داخل المبخرات.

ثم تمرر على المصافي وذلك لمنع الشوائب من الدخول إلى مضخّات مياه البحر التي تقوم بدورها بضخ مياه البحر إلى المبخّرات، والتي تتكوّن من عدّة مراحل يتم من خلالها تبخير مياه البحر ومن ثم تكثيفها وتجميعها ومعالجتها بالمواد المختلفة مثل الكلور وثاني أكسيد الكربون والجير حتى تصبح حسب المواصفات المطلوب و من ثم يتم صرف المحلول الملحي الراجع في البحر مباشرة مما يؤدي مع مرور الوقت إلى مشاكل بيئية كبيرة [2] .

1.4 –الآثار السلبية لمحطات التحلية على البيئة البحرية:

1. إن المياه الراجعة من محطة التحلية تحوي كما أشرنا على تراكيز عالية من الأملاح ، والذي يؤدي مع الزمن إلى زيادة ملوحة مياه البحر في منطقة مخرج المحطة والمناطق المحيطة به وخاصة في ظل وجود معدلات تبخر عالية كما هو الحال في المناطق الحارة ، مما يؤثر على بعض الأحياء المائية التي لا تحتمل الملوحة الزائدة.

2. ضخ كميات من المياه الراجعة ذا الحرارة الأعلى من حرارة مياه البحر يعمل على خفض كميات الأكسجين المذاب في ماء البحر واللازم لتنفس الكائنات البحرية مما يؤدي إلى فناءها أو هجرتها والتأثير على التنوع الحيوي.

3. وجود كميات من المواد الكيماوية العضوية في المياه الراجعة أيضا يعمل على استنزاف كميات من الأكسجين الحيوي أثناء تحلل هذه المواد إلى مركبات بسيطة ويساهم مع ارتفاع درجة الحرارة في تقليل نسبة الأكسجين المذاب بالمياه.

4. هنالك مركبات ذات أثر سام مثل الكلورين ومشتقاته التي تستخدم في عمليات تطهير المياه وكذلك هناك احتمال لظهور مركبات التراي هالوميثان والتي تتكون نتيجة تفاعل الكلورين مع المواد العضوية وهي ذات أثر مسرطن إذا ما تواجدت بتراكيز معينة.

5. هناك فرصة لأن تحوي المياه الراجعة معادن ثقيلة نتيجة عمليات التآكل في الاجزاء المعدنية لمحطة التحلية وتتميز هذه المعادن بآثارها السامة حيث تتراكم

في اجسام الحيوانات البحرية ومن الممكن ان تصل للإنسان من خلال السلسلة الغذائية .

6. تستعمل الأحماض الكيميائية عادة لغسل الغلايات وأنابيب التكثيف ولإزالة الرواسب التي تتكون نتيجة عملية التقطير ، وهذه الأحماض يجري تصريفها الى البحر مع المياه البحر وتحويلها الى وسط غير مناسب لنمو بعض الكائنات البحرية[12].

1.5-هيبوكلوريت الصوديوم:

محلول هيبوكلوريت الصوديوم عبارة عن محلول مائي رائق ذو لون أصفر مائل للاخضرار حسب تركيز الهيبوكلورات[4] .

هيبوكلوريت الصوديوم يتكون من أيون الصوديوم الموجب(Na^+) وأيون الهيبوكلوريت السالب (OCl^-)[3].

و يعرف أيضاً بإسم ماء جافيل أو جافيل فقط نسبةً لمكتشفهِ الكيميائي الفرنسي كلود لويس بروتلي (1748-1822) في عام 1755 وأسماه "ماء جافيل[5] .

ولإنتاج هيبوكلوريت الصوديوم يتم استخدام نوعين من الخلايا (خلايا غير مقسمة أو غير غشائية) أو (خلايا مقسمة او غشائية) والخلايا المقسمة لها القدرة على انتاج تركيزات عالية من هيبوكلوريت الصوديوم ولكن تتطلب استخدام مذيبات نقية جداً وبالتالي ليست مناسبة جدا لمياه البحر, وعلى النقيض من ذلك في الخلية الغير مقسمة يكون تركيز الهيبوكلوريت محدوداً بسبب التفاعلات الجانبية[13] .

2.1- طريقة تصنيع هيبوكلوريت الصوديوم:

يتم تحضيره صناعياً بواسطة طريقة هوكر , (Hooker) حيث يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع غاز الكلور وفق المعادلة التالية:

$$2NaOH + CL2 \rightarrow NaCl + NaOCl + H2O$$

والطريقة الأكثر فعاليّة لتحضيرها اكتشفت في سنة 1890 بواسطة سميث (Smith)والتي تعتمد على تحلل المحلول الملحي (brine) لإنتاج هيدروكسيد الصوديوم وغاز الكلور داخل المحلول في الانود بينما يتم توليد الهيدروجين في الكاثود , الأمر الذي أدّى لتشكيل الهيبوكلوريت مباشرة.

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$2OH^- + 2Na \rightarrow 2NaOH2$$

و الأساس المنطقي لاعتماد طريقة التحليل الكهربي بدلاً من استخدام غاز الكلور مباشرة هو انخفاض مستوى المخاطر و تدابير السلامه المطلوبه[10].

و لمنع أو الحد من أكسدة (أو تآكل) الأقطاب غالباً ما تستخدم أقطاب مستقرة مصنوعة من الروثينيوم أو أكاسيد الريديوم المطلية على التيتانيوم[13] .

2.2-آلية عمل هيبوكلوريت الصوديوم:

تتم عملية التبييض بطرق متعددة حيث أن حمض الهيبوكلوروس (HOCl) هو عنصر مؤكسد قوي جداَ (أقوى من غاز الكلور) و يمكن أن يتفاعل مع الجزيئات و يدمر العديد منها, بما في ذلك الأصباغ بالإضافة إلى أنّ أيون الهيبوكلوريت (ClO^-) يتحلّل إلى الكلوريد (Cl^-) والأكسجين (O_2) النشط جدا.

$$2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2$$

و يمكن للكلور و الأكسجين النشط مهاجمة الرابطة الكيميائية في المركبات الملونة , إمّا أن يدمر اللّون تماماً (الجزء الذي يعطي اللّون في المركب) أو يحوّل الرابطة الثنائية إلى رابطة أحاديّة في الجزء نفسه وبعدها يمنع الجزيء من امتصاص الضوء المرئي .

عندما تتفاعل مع الميكروبات , هيبوكلوريت الصوديوم يهاجم البروتين في الخلايا مما تسبب في تجميع البروتينات والميكروبات لتتجمع معاً وتموت , ويمكن أيضا أن يتسبب في انفجار الأغشية الخلوية هذا الهجوم واسع النطاق مما يجعل فاعليّة التعقيم على مجموعة واسعة من البكتيريا[9].

3.1- مقدمة:

سنناقش المواد والمعدات و إجراءات التحليل التي استخدمت في الأعمال التجريبية التي أجريت لإنتاج مادة هيبوكلوريت الصوديوم من المياه المالحة (ماء البحر , الماء الراجع). و ذلك باستخدام ظروف معالجة تشغيليّة معينة.

3.2-منطقة الدراسة :

شملت منطقة الدراسة محطة زوارة التي تقع شرق مدينة زوارة حيث تم تصميمها من قبل شركة سيدم الفرنسية اعتماداً على تقنية التقطير المتعدد التأثير وتم استكمال المحطة سنة 2013[11] .

3.3-الدراسة العملية:

1-المواد المستعملة:

استخدمت المواد والكيماويات التالية في عملية التحليل الكهربي لتوليد مادة هيبوكلوريت الصوديوم من محلول ملحي.

- عينات ماء راجع من محطة التحلية بزوارة.
- عينات من ماء البحر بزوارة.
- ماء مقطر.
- DPD Total Chlorine Reagent

2-أجهزة وأدوات التحليل الكيميائي:

- DR 1900 PORTABLE SPECTROPHOTOMETER

جهاز التحليل الطيفي من إنتاج شركة HACH الأمريكية استخدم لقياس تركيز الكلور.

- خلايا الجهاز بسعة 10ml.
- ماصه أوتوماتيكية.
- مسطره لقياس المسافة بين الأقطاب.
- مناديل ورقية لتجفيف خلايا الجهاز.
- Magnatic stirrer
- Power Supply
- أسلاك التوصيل.
- قطبين من النحاس.
- كأس بسعة 1000 .ml
- Hot plate

3.4- مفاعل الإنتاج (هيبوكلوريت الصوديوم) :

المفاعل (الخلية) على شكل اسطواني و يتكون من اثنين من الأقطاب النحاسية

و المسافة بينهما 7 cmو تكون مغمورة في 500 mlمن المحلول الملحي (brine)في المرة الأولى و من ثم مغموره في 500 mlمن ماء البحر و متصلة بإمدادات الطاقة (أسلاك التوصيل) و التي بدورها متصله بمصدر الجهد الكهربي عند(0.75 V) و استمرت العملية حوالي 90 دقيقة في الحالتين, و بصفة دورية تم سحب 2ml بواسطة الماصة الأوتوماتيكية من الخلية أثناء عملية التحليل الكهربي بعد مرور(15,30, 45, 60, 75 , 90) دقيقة في كلتا الحالتين و اكمل الحجم إلى 10ml و النتيجة النهائية تكون بضرب قراءة الجهاز في معامل التخفيف 5.

3.5- النتائج العملية :

تم قياس تركيز الكلور الكلي الناتج من التحليل الكهربي بجهاز سبكتروفوتومتر من صنع شركة الهاك الأمريكية من نوع DR 1900 و تم استخدام طريقة الهاك (HACH) رقم 8167 و ظهور اللون الوردي يعتمد على تركيز الكلور.

و الجدول التالي يوضح أهم النتائج و الحسابات التي تحصلنا عليها-:

نسبة الكلور في الماء الراجع	Mitigation Factor	Sample/ml	نسبة الكلور في ماء البحرة Cl2	Mitigation Factor	Sample/ml	Time/min
mg/L 4.07	5	2	mg/L 1.72	5	2	15
mg/L 8.23	5	2	mg/L 3.63	5	2	30
mg/L 9.12	5	2	mg/L 4.09	5	2	45
mg/L 12.16	10	1	mg/L 5.29	5	2	60
mg/L 15.2	10	1	mg/L 8.55	5	2	75
mg/L 29.93	20	0.5	mg/L 10.93	5	2	90

3.6-التوصيات:

1-مواصلة العمل والبحث في هذا المجال لأهمّيتة الكبيرة ودراسة أنواع أخرى من الأقطاب[7] .

2-الاستمرار في اجراء التجارب لتحقيق أفضل النتائج والتوصل لتقنيات أخرى في هذا المجال[8].

3-ضرورة معرفة المواصفات القياسية للمنتج (الوراكينة) بالإضافة إلى كيفيّة تخزينها من قبل المستهلك.

4-كتابة المعلومات على عبوّة المنتج من قبل الجهات المعنية و من ضمنها التركيز لضمان استهلاكها بالطريقة الصحيحة والحصول على نتائج أفضل.

5-الرقابة الدورية على مصانع الإنتاج من حيث طريقة التخزين وجودة المنتج.

6-ضرورة إنشاء وحدات لتصنيع هيبوكلوريت الصوديوم عند كل محطة تحلية بعد النتائج التي حققتها هذه الدراسة.

7-بالنسبة للمستهلك يجب مراعاة تخزينها في عبوات معتمة بعيداً عن أشعة الشمس ودرجات الحرارة العالية لأن هذه العوامل هي المسؤولة بالدرجة الأولى على تغير خواص المنتج وبالتالي التأثير سلباً على فعاليته.

8-عند الرغبة في تخفيف التركيزات العالية من الوراكينة يجب استخدام الماء العذب .

9-يمكن الإستفادة من الماء الراجع من عملية التحلية وذلك بإنشاء ملاحة تستقبل الماء الراجع من المحطة وإنتاج ملح الطعام منه .

3.7- صعوبات الدراسة :

1-عدم الحصول على أنواع أخرى من الأقطاب مثل الألمونيوم و التيتانيوم و الخارصين و غيرها .

2-عدم الحصول على مصدر طاقة حديث (POWER SUPPLY) للتحكم في ضبط الجهد و التيار .

3-عدم توفر الكواشف الخاصة بالقياس .

4- صعوبة الحصول على محلول قياسي للكلور مما أدى إلى عدم استخدام الجهاز الموجود في القسم .

3.8 – تأثير هيبوكلوريت الصوديوم على الصحة :

قد يتعرض المستخدم لهيبوكلوريت الصوديوم عن طريق الشرب أو ملامستها للجلد مباشرةَ إلى عدة آثار صحيّة وهذه الآثار تعتمد على عدة عوامل منها :-

1- الكميّة التي تعرض لها (الجرعة) .

2-مدة التعرض.

-3شكل المادة.

4- التعرض لأي ماده إضافية أخرى.

وتناول كمّيات صغيرة من هيبوكلوريت الصوديوم تسبب في بعض الحالات حروق في الفم و الحنجرة و علاجها عادةً سريع بغسلها بالماء.

و تناول كميات كبيرة يسبب آلام في البطن و قيّ و إسهال وصعوبة في التنفس و آثار أخرى خطيرة يمكن أن تهدد الحياة ، و لا يُعتقد أنّ هيبوكلوريت الصوديوم تُسبب السرطان عند البشر.

حيث ذكرت الوكالة الدوليّة لأبحاث السرطان " أنّه لاتوجد بيانات في البشر و ليس ما يكفي في حيوانات المختبر لتقييم ما إذا كان مادة هيبوكلوريت الصوديوم مسرطنة أم لا , و يجب على المستخدم الإنتباه أيضاً إلى أن خلط هيبوكلوريت الصوديوم مع منتجات تنظيف حمضية ينتج غاز الكلور السام الذي يسبب الاغماء وقد يؤدي إلى الوفاة[6] .

3.9- الخلاصة :

مميزات الدراسة:

1-لا تحتاج إلى مجهود .

-2سهولة تصميم المفاعل (خلية التحليل الكهربي) .

3-على الرغم من أننا استخدمنا ML500 من الإلكتروليت و(0.1 A,0.75 V) إلا أننا تحصلنا على نتائج بتركيزات مرضية .

4-مصدر رخيص و متوفر للمحلول الملحي

عيوب الدراسة:

1-تآكل أقطاب النحاس بصورة أسرع من التيتانيوم والبلاتين .

2-عكارة محلول الهيبوكلورات الناتج من عملية التحليل بسبب تآكل الأقطاب .

3-مكلفة من ناحية التيار الكهربي .

المراجع

1- د .شرين قبرطاوي . تقيم الأثر البيئي لتكنولوجيا تحلية المياة وعلاقتة بحيثيات المعالجة التمهيدية. مجلة أبحاث البيئية و التنمية المستدامة . العدد الثاني 2016 . المجلد الأول . ص2.

2-محمد جابر محمد العذبي , سليمان داوود خليفة عزاز , 2012-2013 . التلوث الناتج عن تحلية ماء البحر في قطر . ص 9-14 .

3- وزارة التخطيط . (مواصفات محلول هيبوكلوريت الصوديوم) المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية . م ق ل 2013:70 .

4-صبرية نبيل , وآخرون (2017). تقيم الأثر البيئي لمحطات التحلية على الساحل الغربي الليبي.

5- د.هاني أحمد أبوقديس . الآثار البيئية لمحطات تحلية المياة على البيئة البحرية تم استرجاعها بتاريخ 2018-12-8 من http://moonlight.ipower.com/dreamsoften/projects/websites/efs/arabic/magazine/08/05.htm .

6- Muhammad Saleem ,Brahim Si Ail and others .On Site Electrochemical Production of Sodium Hypochlorite Disinfectant for a Power Plant utilizing seawater. International of Electrochemical Science . 2012 .Vol 7. P 3929-3937 .

7- Oxychem sodium Hypochlrite Handbook .2014. www.oxychem.com.

8- Sodium hypochlorite general information.2016.

9- Sodium hypochlorite general information for the consumer.Odyssey manufacturimg Co. www.odysseymanufacturimg.com .

10-Guidelines for the use of chlorine bleach as a sanitizer in food processing operations. Robert M.kerr food and agricultural products center . www.fapc.biz .

11- Sodium hypochlorite 18,8,2018 . http://www.chm.bris.ac.uk/motm/bleach/bleachh.htm.

12-Luca Morganti.). Sodium hypochlorite generation for household water disinfectaion(2002).Master thesis.

13-Abdel.Rahman M.A.Alagah hypochlorite generation on some modified electrodes for treatment of wastewater pollutants.(2010).Thesis of master,Al-Azhar University of Gaza .