# تأثير إضافة بعض المواد الكيميائية إلى مياه الصرف الصحي المعالجة نباتياً بهدف صرفها إلى الأنهار والقنوات المائية

**طالبة الدكتوراه: م. رشا إحسان بنيان**

**قسم الهندسة البيئية – كلية الهندسة المدنية – جامعة دمشق – سورية**

**إشراف أ. م.د. عبود عبود أستاذ مساعد – قسم الهندسة البيئية – كلية الهندسة المدنية – جامعة دمشق – سورية**

**مشرف مشارك: أ.د. مصدق جانات أستاذ دكتور – رئيس دائرة الري والمقننات المائية – هيئة الطاقة الذرية – سورية**

**الملخص**

إن أنظمة المعالجة البيولوجية التقليدية لمياه الصرف الصحي في سوريا لم تكن كافية للوصول بمواصفات المياه المعالجة إلى التراكيز المطلوبة في المواصفة القياسية السورية 3474 الخاصة بصرف المياه المعالجة إلى الأنهار والقنوات المائية، من حيث إزالة بعض المركبات لاسيما الفوسفاتية حيث كان تركيز الفوسفات المطلوب في المواصفة يساوي 6mg/l، مما قد يسبب مشكلة الإثراء الغذائي في المياه. لذا كان هدف البحث وهو استكمال معالجة هذه المياه معالجة ثالثية (متقدمة) وتخفيض مركبات الفوسفات في المياه المعالجة. من خلال مراحل البحث وهو اختبار نبات عدس الماء في الظروف المحلية بسبب قدرته على تخفيض العديد من العناصر من الوسط المائي الذي يعيش فيه بما فيها مركبات الفوسفور. إلا أنه وبعد استزراع النبات لم يتم الوصول إلى التراكيز المطلوبة حسب المواصفة السورية 3474، فتم الاستعانة بإضافة بعض المواد الكيميائية، ونظراً لارتفاع تكاليف مركبات الحديد والألمنيوم والجير المستخدمة عالمياً عادةً لهذا الغرض، لذا تم اختبار إضافة كبريتات الكالسيوم المائية (الجبس) وكربونات الكالسيوم

(المتوفرة طبيعياً وبوفرة في سوريا) إلى المياه قيد المعالجة بعدس الماء، بحيث تم إضافة كل منهما على حدى ومن ثم إضافتهما معاً، ودراسة كفاءة إزالة الفوسفور عند استخدام كلٍ من الإضافات المذكورة، ومقارنة النتائج مع نتائج المعالجة باستخدام عدس الماء بدون إضافات، ومقارنة التراكيز الناتجة بعد المعالجة بالتركيز المطلوب في المواصفة السورية 3474 للتوصل إلى طريقة المعالجة الأجدى ذات المردود الأفضل بأقل كلفة، وذلك بعد اختبار عدة نسب للمواد المضافة واختيار الأفضل. بالنتيجة أظهرت المعالجة الكيميائية النباتية كفاءة عالية بإزالة الفوسفور مع تحقيق التركيز المطلوب في المواصفة السورية، وقد كانت كفاءة الإزالة الأعلى عند اتباع المعالجة بـ (عدس الماء + الجبس + كربونات الكالسيوم) حيث كانت القيمة الوسطية للتراكيز الناتجة بعد المعالجة بحدود 3mg/l، تلتها الكفاءة الناتجة عند اتباع المعالجة بـ (عدس الماء + الجبس) فكانت التراكيز الناتجة بعد المعالجة بحدود 4 mg/l، ومن ثم المعالجة بـ (عدس الماء + كربونات الكالسيوم) حيث كانت التراكيز الناتجة بحدود 5 mg/l، إلا أن المعالجة بعدس الماء فقط لم يحقق التركيز المطلوب في المواصفة. لذا يُنصح باستخدام هذا النوع من المعالجة النباتية الكيميائية ذات الكلف المنخفضة والمردود العالي في سوريا.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي – المعالجة النباتية – المعالجة الكيميائية – إزالة الفوسفور.

# Chemicals Effect on Plant Treated Wastewater to be Discharged into Rivers and Water Channels


## Abstract

Traditional biological wastewater treatment systems have not been sufficient to be realized to required concentration in standard specifications of Allowable Wastewater Discharge to the Environment of Water Recipient Bodies /3474/ in Syria, exactly to rivers and water channels, in terms of removing certain compounds, particularly phosphorus compounds. Required phosphorus concentration in standard specifications is 6 mg/l. Therefore, it will be Eutrophication problem in water resources. So research purpose has been to completing treatment of this water, and reduce phosphorus compounds in treated water. That's by test Duck weed in local conditions because of its ability to reduce many elements from water, including phosphorus compounds. But after planting Duck weed, it did not reach required concentrations in standard specifications 3474, therefore, supporting by chemicals was done. Because of lime, iron and aluminum compounds expensive (which are generally used internationally to this aim), chemicals as gypsum and calcium carbonate are tested, (which are cheap and available in Syria), by add them to plant treated wastewater, each separately, and then together, later study efficiency of phosphorus removal during use each of additions. by comparing results between them and plant treatment, it can be known the best way of phosphorus removal from water which has cheap expensive and best efficiency. All that after testing several rates of chemicals, and choose best efficiency.

As result, chemical plant treatment had high efficiency of phosphorus removal with achieving required concentrations in standard specifications 3474, best efficiency was at treatment (Duck weed + gypsum + calcium carbonate) which had resultant concentrations about 3 mg/l, then at treatment (Duck weed + gypsum) which had resultant concentrations about 4 mg/l, then at treatment (Duck weed + calcium carbonate) which had resultant concentrations about 5 mg/l, but treatment with Duck weed didn't reach required concentrations in standard specifications 3474. So it's advised to use this plant chemical treatment in Syria which is cheap and has high phosphorus removal efficiency.

Keywords: wastewater - plant treatment – chemical treatment - phosphorus removal.

## 1- مقدمة

نجحت طرق المعالجة الأولية والبيولوجية الثانوية إلى حد كبير بالوصول إلى كفاءة معالجة جيدة وخاصة بمؤشرات التلوث (BOD–COD–SS)، أما باقي المؤشرات فلم تكن كفاءتها ضمن المردود المطلوب، لاسيما المركبات المغذية الفوسفاتية، مما قد يسبب ظاهرة الإثراء الغذائي.

ولتحقيق هذا الهدف كان لا بد من التقيد بالمواصفة القياسية السورية 3474 الخاصة بصرف المياه المعالجة إلى البيئة المائية، وهي

لـ $PO_4^{-3}$ تساوي 6 mg/l بحال إلقائها في الأنهار والقنوات المائية

1 mg/l بحال إلقائها في المسطحات المائية

بالتالي لم يعد بالإمكان اختيار نظام المعالجة لمياه الصرف الصحي على أساس الأهداف الرئيسية للمعالجة فقط، بل كان من الضروري التدقيق في كفاية المعالجة حسب الغرض من استخدام المياه المعالجة سواءً كان الهدف منها هو استخدامها لأغراض الري وفقاً للمواصفة السورية 2752، أو صرف هذه المياه إلى البيئة المائية وفقاً للمواصفة 3474.

وفي حال صرف المياه المعالجة إلى البيئة المائية دون تحقيق هذه المواصفة؛ فإن هذا سيؤدي إلى ارتفاع معدل نمو العوالق النباتية بشكلٍ كبير، مما يشكل عبئاً عليها لاسيما بعد موت هذه النباتات وترسبها إلى القاع ومن ثم تحللها، بالتالي استنزاف الأكسجين المنحل في المياه وموت الكائنات الحية المائية ومن ثم تحللها أيضاً، مما قد يرفع تركيز الأمونيا التي تعتبر سامة لبعض الأحياء المائية ولو كانت بتراكيز صغيرة [1]. هذا سيؤدي إلى تغيير النظام البيولوجي الذي يدعى بظاهرة الإثراء الغذائي Eutrophication.

انطلاقاً مما سبق ومن ضرورة حماية المسطحات المائية، انصب الاهتمام للتحكم بالظروف المحيطة لتعزيز الآليات البيولوجية المسؤولة عن إزالة المغذيات، تم البحث في إمكانية استخدام أحد النباتات المائية المحلية المسمى عدس الماء (Duck weed) في المعالجة الثالثية (المتقدمة) لمياه الصرف الصحي المعالجة لإزالة المعادن الثقيلة

والمغذيات ومن ضمنها مركبات الفوسفور، حيث بينت بعض الدراسات أن لعدس الماء القدرة على امتصاص العناصر الثقيلة ومركبات الفوسفور والنترات من المياه واستخدامها ضمن نسيجه [2]، إضافة إلى تمتعه بالعديد من الخصائص المورفولوجية مما يتعلق بعمليات المعالجة، مع انخفاض تكاليف إنشاء برك المعالجة بعدس الماء والطاقة المستخدمة فيها وسهولة تشغيلها وصيانتها، وإمكانية استخدام النبات المحصود كعلف للطيور والحيوانات والأسماك وكسماد عضوي لتغذية النباتات، وأيضاً استخدامه كمصدر جيد للكربوهيدرات لإنتاج الوقود الحيوي، لا سيما وأن مياه الصرف الصحي توفر العناصر الغذائية اللازمة لإنتاج كميات ضخمة من الكتلة الحيوية لعدس الماء [3].

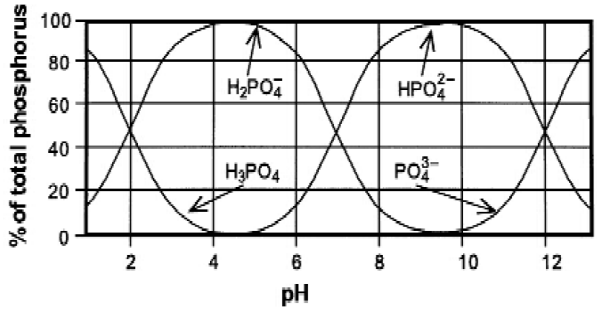
إلا أنه في أغلب الأبحاث لم تصل تراكيز الفوسفات بعد المعالجة بعدس الماء للتراكيز المطلوبة كما هو وارد في المواصفة القياسية السورية الخاصة بصرف المياه المعالجة إلى الجداول والمسطحات المائية، والبالغة 6 mg/l لشوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$، حيث أن ذلك يتطلب زيادة مدة مكث المياه المعالجة ثالثياً في أحواض عدس الماء من خلال تخفيض غزارة المياه المعالجة مما يؤدي إلى انخفاض الجدوى الفنية للمعالجة، أو تكبير المساحة السطحية للنبات مما يؤدي إلى تكبير حجم أحواض المعالجة وارتفاع الكلف الإنشائية.

من هنا كان مبرر الاستعانة بإضافة المواد الكيميائية المرسبة حيث يتحول الفوسفات الذائب إلى الصورة غير الذائبة (الراسبة)، بهدف الوصول إلى أفضل مردود إزالة للفوسفور تزامناً مع تحقيق ظروف التشغيل والاستثمار الأفضل وبأقل الكلف الممكنة.

ولقد تم اختيار كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم المائية لأن المرسبات المعدنية المعتاد استخدامها عالمياً كمركبات الحديد والألمنيوم عالية الكلفة، أما بالنسبة للجير فاستحصاله عالي الكلفة إضافة إلى صعوبة تخزينه.

كذلك من العوامل التي دعت إلى اختبار كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم المائية هو توافر كلٍ منهما بكثرة وانخفاض الثمن وسهولة النقل والتخزين إضافة إلى الديمومة، وإلى انحلالية الجبس العالية نسبياً والتي تبلغ 2.5 g/l [4].

إن ما يحدد أشكال الفوسفات الموجودة في المياه هو pH المياه، حيث تظهر أنواع شوارد الفوسفات المذابة التوازن التالي المعتمد على الرقم الهيدروجيني وفق الشكل (1):




الشكل (1) تحديد أشكال الفوسفات اعتماداً على درجةpH

pH < 2: $H_3PO_4$ هو النوع السائد في المياه.

2< pH <7: $H_2PO_4^{-1}$ هو النوع السائد.

7< pH <12: $HPO_4^{-2}$ هو النوع السائد.

pH> 12: $PO_4^{-3}$ هو النوع السائد.

$$H_3PO_4 \longleftrightarrow H_2PO_4^{-1} + H^+ \longleftrightarrow HPO_4^{-2} + 2\,H^+ \longleftrightarrow PO_4^{-3} + 3\,H^+$$

**إزالة الفوسفور من المياه باستخدام كبريتات الكالسيوم المائية ($CaSO_4.0.5H_2O$):**

إن إزالة الفوسفور من المياه من خلال الإضافات الكيميائية المساعدة يعتمد على التفاعلات التبادلية الأيونية [5]، فعند إضافة كبريتات الكالسيوم المائية ذات الانحلال العالي إلى المياه الحاوية على شوارد الفوسفات الذائبة يتشرد وفق المعادلة:

$$2CaSO_4.0.5H_2O \longrightarrow 2Ca^{+2} + 2SO_4^{-2} + H^+ + OH^- \quad (1)$$

ونظراً لكون pH مياه الصرف الصحي يتراوح حول 7، فهذا يعني أن شوارد الفوسفات السائدة في المياه هي ($HPO_4^{-2}$, $H_2PO_4^{-1}$)، بالتالي سيتحول الفوسفات الذائب إلى الصورة غير الذائبة (الراسبة) من خلال التجاذب الأيوني لكاتيونات الكالسيوم الموجبة مع أيونات الفوسفات السالبة مشكلاً فوسفات أحادي الكالسيوم $Ca(H_2PO_4)_2$،

وفوسفات ثنائي الكالسيوم$CaHPO_4$ ، وغالباً ما يوجد هذا المركب ($CaHPO_4$) على شكل ثنائي هيدرات $CaHPO_4.2H_2O$ [6].

عندئذٍ يمكن تحديد معادلات ترسيب الفوسفات مع الجبس (أو تشكيل مركبات الفوسفات غير الذائبة) في المياه وفق pH المياه كالتالي:

$$7 > pH > 2: \quad Ca^{+2} + H_2PO_4^{-1} \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_{2\,(s)} \qquad (2)$$

$$12 > pH > 7: \quad Ca^{+2} + HPO_4^{-2} \longrightarrow CaHPO_{4\,(s)} \qquad (3)$$

إن المركبات الناتجة من المعادلات (3-2) هي مركبات راسبة تبقى غير منحلة في ظروف مياه الصرف الصحي المعتدلة ومتوسطة القلوية.

**إزالة الفوسفور من المياه باستخدام كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$):**

تختلف آلية إزالة الفوسفات عند إضافة كربونات الكالسيوم ذات الانحلال الضعيف إذ أكدت الدراسات العالمية حدوث ادمصاص الفوسفات على كربونات الكالسيوم لا سيما عندما يكون الوسط مائلاً للقلوية، أما إذا كان الوسط حمضياً فإن شوارد السلفات والأيونات العضوية الموجودة في المياه هي التي ستدمص على الكربونات [7]، هذا الامتزاز الذي يحدث في المياه الجارية على الأسطح الكلسية بحال احتوائها على شوارد الفوسفات المنحلة، كذلك يحدث على مواد الطبقات الصخرية المائية مثل الحجر الجيري والذي يؤدي إلى إزالة الكثير من الفوسفات من المياه الجوفية، وهذا يحافظ على تركيز الفوسفات في المياه الجوفية منخفضاً أو ثابتاً نسبياً [8]، كذلك يمكن للفوسفات أن يمتز على المواد العضوية في حال وجودها [9].

بالتالي ستتعدم الاستفادة من الفوسفات بواسطة النبات في المياه عند تواجد كربونات الكالسيوم فيها، وستترسب الكربونات مع الفوسفات المدمص عليها إلى الأسفل بينما تبقى كميات قليلة منها في الماء [10].

**2- هدف البحث:**

إن الهدف من البحث هو الحصول على أفضل كفاءة إزالة للفوسفور من المياه المعالجة بأقل زمن وكلفة، وذلك من خلال البحث عن أفضل المركبات الكيميائية الممكن إضافتها إلى المعالجة الثالثية لمياه الصرف الصحي باستخدام نبات عدس الماء.

### 3- مواد وطرق البحث

تم اختيار محطة معالجة مياه الصرف الصحي لمنطقة السومرية في ريف دمشق والتي تعمل بنظام المعالجة البيولوجية SBR (Sequencing Batch Reactor) لإجراء البحث فيها، وهو نظام يعتمد على المعالجة بالدفقات المتتالية وهو نفس النظرية التقليدية لمعالجة الحمأة النشطة إلا أن جميع الخطوات تتم في نفس الخزان بطريقة متتابعة:
ملء الخزان، تفاعل (تهوية)، ترسيب (ترويق)، تصريف المياه المعالجة والسكون.
تجمع المياه المعالجة في هذه المحطة ضمن خزان تجميع بحيث تُستخدم المياه المعالجة لسقاية الأشجار على جانبي الطريق، لذا قمنا بتركيب مضخة مياه ضمن خزان التجميع بحيث تقوم بضخ قسم من المياه المعالجة منه إلى المحطة التجريبية من خلال أنبوب من البولي إيتلين بقطر (20 mm)، كما في الشكل (2):

الشكل (2) مضخة المياه المركبة ضمن خزان تجميع مياه الصرف الصحي المعالجة

ومن ثم القيام بمعالجة ثالثية باستخدام نبات عدس الماء بهدف إزالة الفوسفور الزائد، من خلال:

- بيان كفاءة المعالجة بعدس الماء فقط.
- بيان تأثير إضافة المركبات الكيميائية على مردود المعالجة (إزالة الفوسفور) وذلك باستخدام:

1- كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$).

2–كبريتات الكالسيوم المائية – الجبس– ($CaSO_4.0.5H_2O$).

3– كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم المائية مع بعضهما.

ثم مقارنة نتائج كفاءة إزالة الفوسفور عند استخدام كل من الإضافات المذكورة ومقارنتها مع بعضها، ثم مقارنتها مع نتائج المعالجة عند استخدام عدس الماء بدون إضافات، وبالتالي التوصل إلى الحل الأمثل.

تتألف المحطة التجريبية كما في الشكل (3) من أربعة أحواض بمساحة سطحية ثابتة ($1m^2$)، بحيث تدخل المياه المراد معالجتها إليها على التوازي كما في الشكل (4)، وبحيث تم تثبيت العوامل التصميمية التالية:

- الغزارة ($0.96\ m^3/d$)
- زمن المكث ($24\ h$) [4]
- ارتفاع المياه ($90\ cm$) [4]
- المساحة السطحية للنبات ($1\ m^2$)

حيث كان الاختلاف محصوراً بالمواد المضافة مع عدس الماء.

وبعد استنبات عدس الماء في كل من الأحواض المدروسة، تم قطف عينات من المياه عند مدخل ومخرج كل حوض من الأحواض، وإجراء تحاليل لهذه العينات ثم حساب نسب الإزالة لتراكيز $PO_4^{-3}$ في كل حوض.

مع ملاحظة أن:

- المياه تدخل إلى الحوض الأول بوجود عدس الماء فقط بدون أي إضافات.
- المياه تدخل إلى الحوض الثاني بوجود عدس الماء مع إضافة كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم المائية (الجبس) معاً.

–المياه تدخل إلى الحوض الثالث بوجود عدس الماء مع إضافة كربونات الكالسيوم.

–المياه تدخل إلى الحوض الرابع بوجود عدس الماء مع إضافة كبريتات الكالسيوم المائية.

الشكل (3) أحواض عدس الماء الأربعة المختبرة مع إضافة المواد الكيميائية إلى بعضها

الشكل (4) مسقط جانبي للأحواض المختبرة

## 4- **وصف المحطة التجريبية:**

لمعرفة مواصفات المياه المدروسة تم تحليل عينات من المياه المعالجة في محطة السومرية فكانت قيم (BOD) تتراوح بين mg/l (60-80)، بينما دلت تحاليل (COD)

على قيم mg/l (85–110)، أما تحاليل ($PO_4^{-3}$) فتم بيانها في الجدول (2) للعينات المختبرة.

تدخل المياه المعالجة من خزان التجميع عبر المضخة وأنبوب نقل المياه إلى الأحواض الأربعة على التوازي، وبحيث يشكل كل حوض وحدة مستقلة لها مدخل ومخرج مستقل عن الأحواض الأخرى، وهذا يتيح إمكانية دراسة كفاءة عمل الأحواض كلٍ على حدى ومقارنتها فيما بينها.

تم بناء الأحواض الأربعة بأبعاد متساوية من مادة الإسمنت والبلوك وبشكل متلاصق، مع تحقيق العزل اللازم بين الماء والأحواض من خلال استخدام مادة عازلة هي (BRUSH.BOND) من خلال خلطها مع المونة الاسمنتية المستخدمة في الإكساء الداخلي للأحواض (الطينة)، وقد كانت أبعاد كل حوض $cm^2$ (150*70) وبعمق (100 cm) كما يبين الشكلين (2) و(3).

وبفرض ارتفاع الماء في الأحواض الأربعة 90cm، فيكون حجم المياه فيها:

$$V=L*B*H=1.5*0.7*0.9=0.945\ m^3$$

وبفرض زمن المكث فيها: T=24 h

فتكون الغزارة الداخلة **للأحواض الأربعة:**

$$Qh=\frac{V}{T}=\frac{0.945}{24}=0.04\ m^3/h=0.96\ m^3/d$$
$$=0.67\ l/\min$$

ويكون التحميل السطحي الموافق للأحواض الأربعة:

$$q_h=\frac{Qh}{A}=\frac{0.04}{0.7*1.5}=0.038\ m^3/m^2.h=0.91\ m^3/m^2.d$$

تم الاعتماد على المرجع [7] لتحديد نسب إضافة المواد الكيميائية، حيث تم اختبار ثلاث نسب من الجبس في المخبر لإضافتها إلى المياه هي (0.1 %, 0.25 %, 0.5 %) كما في الجدول (1)، وذلك بإضافة g/l (1, 2.5, 5) إلى عينات من مدخل محطة المعالجة التجريبية، وقد تم قياس تركيز الفوسفات في عينة مياه المدخل بدون إضافات والعينات المختبرة مع إضافة نسب الجبس المختلفة، وحساب كفاءة إزالة الفوسفات للعينات الثلاثة.

تم الاختبار في مخبر الموارد المائية حيث كانت النتائج كالتالي:

تركيز الفوسفور في عينة مياه المدخل قبل إضافة الجبس ($PO_4^{-3}$ = 13.6 mg/l)

| نسبة الجبس المضافة / التحليل | 0.1 % | 0.25 % | 0.5 % |
|---|---|---|---|
| تركيز PO4 في المياه بعد إضافة الجبس بعد 24h (mg/l) | 9.3 | 7.75 | 7.4 |
| كفاءة إزالة PO4 من المياه المختبرة (%) | 31.6 | 43 | 45.6 |

الجدول (1) نتائج اختبار كفاءة إزالة الفوسفور عند إضافة نسب مختلفة من الجبس

نلاحظ أن كفاءة الإزالة تزداد بازدياد نسبة الجبس المضافة، وذلك بسبب ازدياد نسبة الكالسيوم المتشرد في المياه بعد إضافة الجبس وازدياد احتمالية التقائه مع شوارد الفوسفات وارتباطه بها مشكلاً مركبات غير منحلة.

لذلك اخترنا إضافة النسبة 0.5 % من الجبس إلى المياه مع افتراض ازدياد كفاءة الإزالة مع ازدياد النسبة المضافة.

ومن ثم تم اختيار إضافة نفس النسبة من الكربونات لإمكانية المقارنة بين الأحواض، كذلك فيما يخص إضافة كربونات الكالسيوم والجبس حيث كانت النسبة المضافة 0.25% لكل منهما ليكون مجموعهما 0.5%.

تم اختبار عدة أحجام من كربونات الكالسيوم لبيان مدى اختلاف كفاءة الإزالة باختلاف أبعاد حبيبات كربونات الكالسيوم المستخدمة، وذلك من خلال نخلها في مخبر التربة في كلية الهندسة المدنية على مناخل الرمال الخشنة والمتوسطة والناعمة الخاصة بتجربة التدرج الحبي، كان تركيز الفوسفور في العينات المختبرة للمياه الخام قبل إضافة المواد الكيميائية ($PO_4$ = 16.1 mg/l)، كانت النتائج موضحة في الجدول (2):

| | كربونات الكالسيوم الخشنة 2.4 mm | كربونات الكالسيوم المتوسطة 0.6 mm | كربونات الكالسيوم الناعمة 0.15 mm |
|---|---|---|---|
| **تركيز $PO_4$ في المياه بعد إضافة كربونات الكالسيوم بعد 24h (mg/l)** | 14.88 | 13.95 | 13.33 |
| **كفاءة إزالة $PO_4$ من المياه المختبرة (%)** | 7.58 | 13.35 | 17.2 |

الجدول (2) اختبار كفاءة ادمصاص الفوسفور على أحجام مختلفة لحبيبات كربونات الكالسيوم

تم الاختبار في مخبر الموارد المائية من خلال إضافة نفس النسبة المعتمدة والبالغة 0.5% أي (5mg/l) من حبيبات الكربونات الخشنة والمتوسطة والناعمة إلى ثلاث عينات من المياه الداخلة إلى المحطة التجريبية وقياس كفاءة الإزالة في هذه العينات بعد مرور زمن مكث (24h)، وقد كان كفاءة إزالة الفوسفور باستخدام حبيبات كربونات الكالسيوم الناعمة أكبر من المتوسطة والمتوسطة أكبر من الخشنة، وقد فُسر ذلك بزيادة مساحة السطح النوعي للحبيبات الأنعم، بالتالي قادتنا هذه النتائج إلى استخدام حبيبات كربونات الكالسيوم الناعمة ذات القطر 0.15 mm.

تبين الاختبارات السابقة بعض النتائج الممكن الوصول إليها لمعرفة كفاءة إزالة الفوسفور بالمعالجة الثالثية بالإضافات الكيميائية فقط. تم اختيار المعالجة النباتية الكيميائية لاختبار وتقييم كفاءة إزالة الفوسفور عند الجمع بين الطريقتين، ولبيان مدى تأثيرهما معاً.

عملياً تم ملء الأحواض التجريبية بمياه الصرف الصحي المعالجة ثانوياً، ومن ثم تم إضافة المواد الكيميائية كمادة صلبة (بودرة) بشكل مباشر للأحواض وخلطها قبل استنبات عدس الماء، وذلك بعد تحديد وزنها بحسب النسبة المعتمدة (5%) بناءً على نتائج الجدول (1)، فكانت التراكيز المضافة إلى الأحواض كما يلي:

- تم إضافة كبريتات الكالسيوم المائية بتركيز (2.5 g/l) مع كربونات الكالسيوم بتركيز (2.5 g/l) إلى الحوض الثاني.
- تم إضافة كربونات الكالسيوم إلى الحوض الثالث بتركيز (5 g/l).
- تم إضافة كبريتات الكالسيوم المائية إلى الحوض الرابع بتركيز (5 g/l).

تم حساب وزن المادة المضافة للحوض الثالث والرابع كما يلي:

حجم المياه $V=0.945m^3 \longrightarrow G=5*0.945=4.725kg$

فكانت الكمية المضافة للحوض الثاني تقريباً 2.36kg من كلٍ من الجبس والكربونات.

تم استنبات عدس الماء بإضافة (6 kg) تقريباً من النبات إلى الأحواض الأربعة، أي بمعدل ($1.5\ kg/m^2$) تقريباً لكل حوض، بالمشاهدة غطت الكمية المضافة لكل حوض نصف المساحة السطحية للحوض والبالغة ($1m^2$) تقريباً. بعد حوالي يومين من إضافة النبات لوحظ بأنه غطى كامل المساحة السطحية للأحواض.

تم البدء بقطف عينات المياه من مدخل المحطة التجريبية ومخارج الأحواض في اليوم الثالث للاستنبات وإجراء القياسات لمعرفة تركيز شوارد ($PO_4^{-3}$) باستخدام جهاز يعتمد على مبدأ الطيف اللوني (سبيكتروفوتومتر Spectrophotometric).

نتائج التحاليل موضحة في الجدول (3)، حيث تم حساب كفاءة إزالة الفوسفور في كل حوض حسب العلاقة: $E=[(C-C_1)/C]\ *100\%$

حيث: C تركيز الفوسفور في المياه الداخلة لكل حوض.

$C_1$ تركيز الفوسفور في المياه الخارجة من كل حوض منشأ في المحطة التجريبية.

## 5-النتائج والمناقشة:

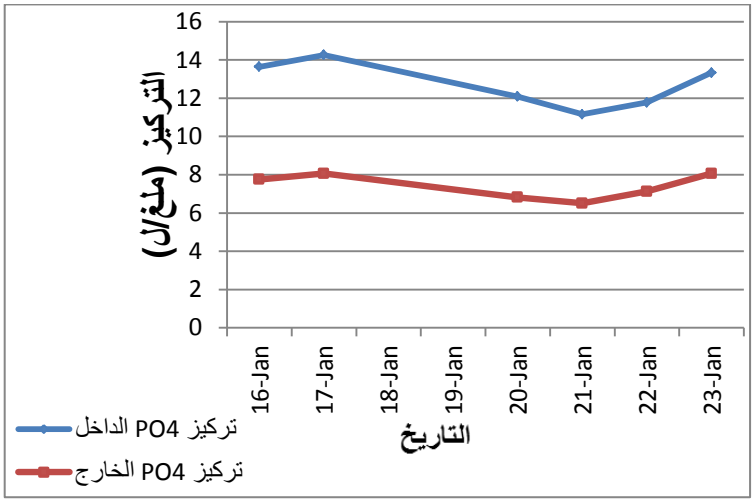
| تاريخ أخذ العينة | مدخل أحواض المحطة | الحوض الأول عدس الماء فقط | | الحوض الثاني (عدس الماء+ كربونات الكالسيوم + جبس) | | الحوض الثالث (عدس الماء + كربونات الكالسيوم) | | الحوض الرابع (عدس الماء + جبس) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | تركيز $PO_4^{-3}$ عند المدخل (mg/l) | تركيز $PO_4^{-3}$ عند المخرج (mg/l) | كفاءة الإزالة (%) | تركيز $PO_4^{-3}$ عند المخرج (mg/l) | كفاءة الإزالة (%) | تركيز $PO_4^{-3}$ عند المخرج (mg/l) | كفاءة الإزالة (%) | تركيز $PO_4^{-3}$ عند المخرج (mg/l) | كفاءة الإزالة (%) |
| 16/1/2019 | 13.64 | 7.75 | 43.18 | 2.945 | 78.41 | 5.58 | 59.09 | 4.34 | 68.18 |
| 17/1/2019 | 14.26 | 8.06 | 43.48 | 3.131 | 78.04 | 5.89 | 58.70 | 4.34 | 69.57 |
| 20/1/2019 | 12.09 | 6.82 | 43.59 | 2.852 | 76.41 | 5.27 | 56.41 | 4.03 | 66.67 |
| 21/1/2019 | 11.16 | 6.51 | 41.67 | 2.821 | 74.72 | 4.65 | 58.33 | 4.03 | 63.89 |
| 22/1/2019 | 11.78 | 7.13 | 39.47 | 2.883 | 75.53 | 4.96 | 57.89 | 4.03 | 65.79 |
| 23/1/2019 | 13.33 | 8.06 | 39.53 | 3.286 | 75.35 | 5.89 | 55.81 | 4.65 | 65.12 |
| القيمة الوسطية | 12.71 | 7.39 | 41.82 | 2.99 | 76.44 | 5.37 | 57.71 | 4.24 | 66.54 |

الجدول (3) يبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة وكفاءة الإزالة في الأحواض الأربعة

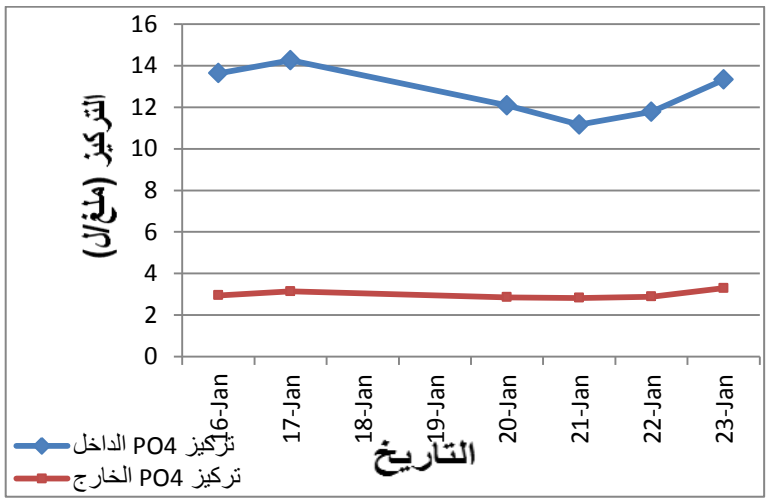
تم قياس شوارد الكبريتات SO4-2 في حوض النبات مع الجبس عدة مرات للتأكد من عدم تجاوز شوارد الكبريتات للنسب المسموحة في المواصفة السورية 3474 الخاصة بإلقاء المياه المعالجة في المسطحات المائية والبالغة (300 mg/l)، وبهدف إلقائها في الأنهار والقنوات المائية والبالغة (400 mg/l)، فكانت نتيجة التحليل الأول: تركيز شاردة الكبريتات $SO_4^{-2}$ في عينة مدخل حوض النبات مع الجبس يساوي 4 mg/l، وفي عينة المخرج تساوي 124 mg/l، وفي تحليل ثاني لعينة من مخرج حوض النبات مع الجبس بعد يومين كان تركيز شوارد الكبريتات $SO_4^{-2}$ يساوي 130 mg/l.

وفي كلا التحليلين كانت التراكيز ضمن الحدود المسموحة للإلقاء في المسطحات والمجاري المائية، ومن الطبيعي أن ينطبق ذلك على حوض النبات مع الجبس مع الكربونات حيث أن كمية الجبس المضافة إليه تساوي نصف الكمية المضافة إلى حوض النبات مع الجبس.

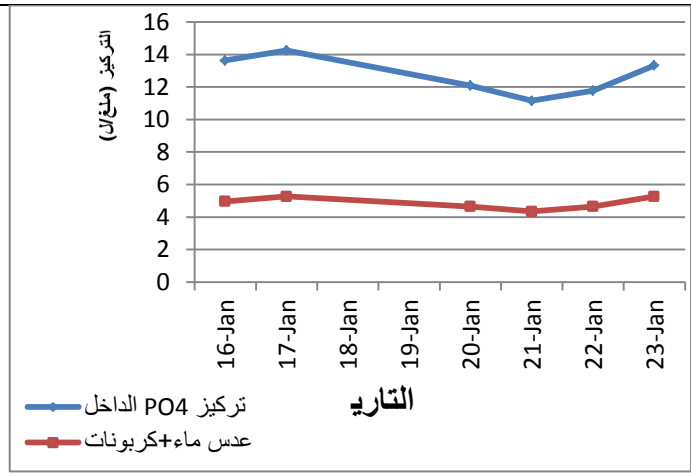
بتمثيل النتائج الموجودة في الجدول (3) بيانياً تم الحصول على الأشكال (8-7-6-5) والتي تبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة إلى المحطة التجريبية والخارجة من كل حوض من الأحواض الأربعة التجريبية:



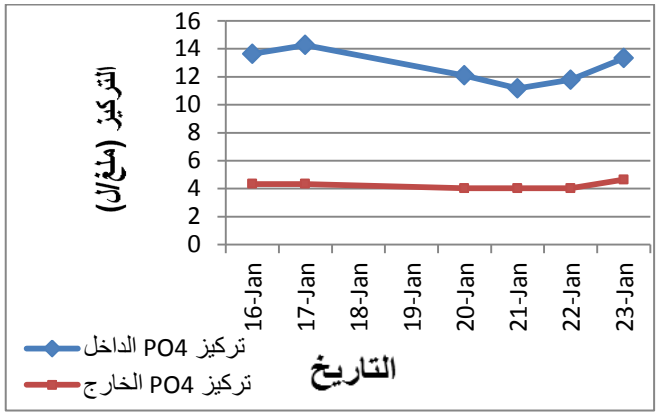

الشكل (5) يبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في حوض عدس الماء فقط




الشكل (6) يبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في حوض عدس الماء مع كربونات الكالسيوم والجبس

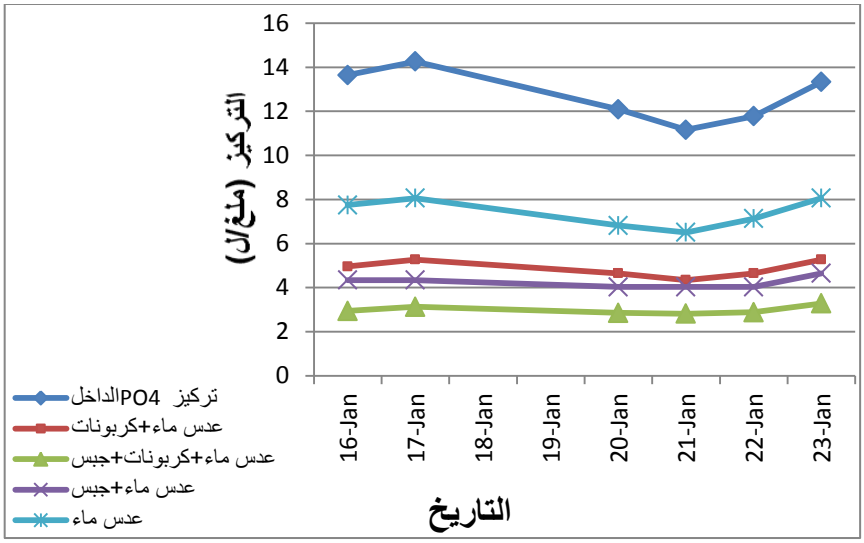



الشكل (7) يبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في حوض عدس الماء مع كربونات الكالسيوم

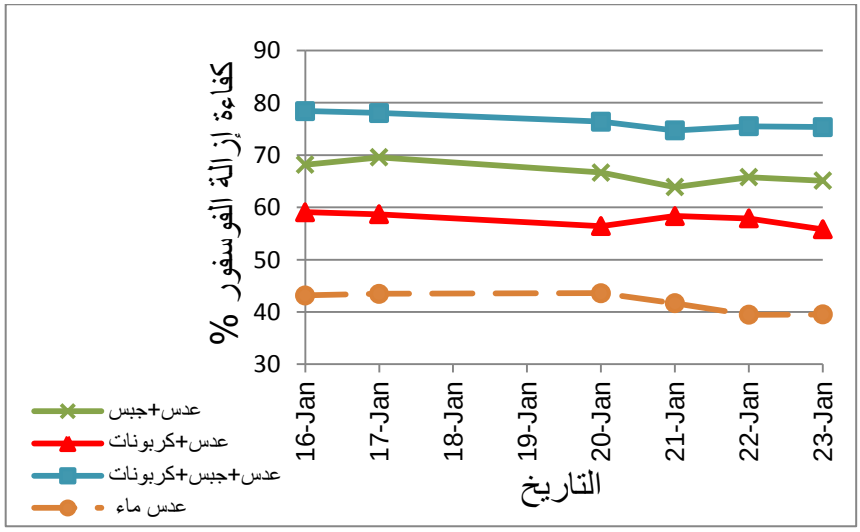



الشكل (8) يبين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في حوض عدس الماء مع الجبس

ولمقارنة أداء عمل الأحواض الأربعة وبيان تأثير الإضافات الكيميائية على المعالجة الثالثية بنبات عدس الماء وجدوى هذه الإضافات، تم تمثيل التراكيز الخارجة في الأحواض الأربعة ونتائج كفاءة إزالة الفوسفور فيها بيانياً كما في الشكلين (9-10):




الشكل (9) تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في الأحواض الأربعة




الشكل (10) كفاءة إزالة الفوسفور PO4−3 في الأحواض الأربعة

يبين الجدول (3) ما يلي:

- لم تصل تراكيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ إلى القيمة المذكورة في المواصفة السورية 3474 لإلقاء مياه الصرف الصحي المعالجة في الأنهار والقنوات المائية والبالغة ( 6 mg/l) عند اتباع المعالجة الثالثية بعدس الماء فقط وفق العوامل التصميمية الأولية في هذا البحث (زمن مكث 24h، ارتفاع المياه 90 cm، بتحميل هيدروليكي سطحي 0.9 $(m^3/m^2.d)$)، وقد يُعزى ذلك إلى ارتفاع تراكيز الفوسفات الخارجة من المعالجة الثانوية والداخلة إلى المحطة التجريبية.
- حققت تراكيز العينات الخارجة من أحواض المعالجة النباتية الكيميائية المواصفة السورية 3474 لإلقاء مياه الصرف الصحي المعالجة في الأنهار والقنوات المائية والبالغة (6 mg/l)، مما يدعو إلى اقتراح المزيد من الاختبارات لإضافة نسب مختلفة من كربونات الكالسيوم والجبس إلى المعالجة بعدس الماء، لتحديد النسب الأنسب من المواد المضافة، مع الأخذ بعين الاعتبار أنها لم تحقق بعد المواصفة السورية 3474 لإلقاء مياه الصرف الصحي المعالجة في المسطحات المائية والبالغة (1 mg/l)، مما يجعل هذه الاختبارات دلالة مساهمة للوصول إلى النسب الأمثل الممكن إضافتها لهذا النوع من المعالجة.

يبين الشكل (9) ما يلي:

- تقارب في قيم تراكيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ الخارجة في أحواض المعالجة النباتية الكيميائية، بينما اختلفت التراكيز الخارجة في حوض عدس الماء تبعاً لظروف المناخ والإشعاع الشمسي وتطور نمو النبات في أيام الاختبار.
- ارتفاع تراكيز شوارد الفوسفات $PO4^{-3}$ الخارجة في الأحواض التجريبية بعد Jan 21 بسبب اقتراب نهاية دورة نمو النبات مما سيؤدي إلى تراجعه عن التغذي بمركبات الفوسفور، بالتالي تراجع نسبة الإزالة وارتفاع التراكيز في مياه المخرج. إضافةً إلى بدء تشكل البساط الأخضر لنبات عدس الماء واقتراب موعد الحصاد الجزئي للنبات.

- انخفاض تركيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ في أحواض المعالجة بعدس الماء مع كربونات الكالسيوم وبشكل يفوق الإزالة عند اتباع المعالجة بعدس الماء فقط، مما يؤكد ادمصاص شوارد الفوسفات عليها، وهذا ما تؤكده الدراسات العالمية.
- انخفاض أكبر في تركيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ في أحواض المعالجة بعدس الماء مع الجبس، مما يبين إزالة عالية لشوارد الفوسفات نتيجة اتحاد شوارد الكالسيوم المتأينة مع شوارد الفوسفات المنحلة.
- الانخفاض الأكبر في تركيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ كان في أحواض المعالجة بعدس الماء مع الجبس وكربونات الكالسيوم نتيجةً لادمصاص بعض هذه الشوارد على الكربونات واتحاد بعضها مع شوارد الكالسيوم المتأينة نتيجة انحلال الجبس وتشرده في المياه.

يبين الشكل (10) ما يلي:

- إزالة جيدة لشوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ في الأحواض الأربعة تراوحت بين %(75-40)، مع ثبات للكفاءة في الأيام الأربعة الأولى ومن ثم تراجع بسيط للكفاءة في الأحواض باستثناء حوض عدس الماء مع الكربونات حيث ازدادت الكفاءة قليلاً.
- كفاءة الإزالة الأعلى للفوسفور كانت في الحوض الثاني (حوض عدس الماء + كبريتات الكالسيوم المائية + كربونات الكالسيوم) حيث كانت كفاءة الإزالة الوسطية 76.44%، ثم تلتها الكفاءة الناتجة في الحوض الرابع (عدس ماء +كبريتات الكالسيوم المائية) بكفاءة وسطية 66.54%، ومن ثم الحوض الثالث (حوض عدس الماء + كربونات الكالسيوم) حيث كانت كفاءة الإزالة الوسطية 57.71%، وأخيراً كانت كفاءة الإزالة الأدنى في الحوض الأول (عدس الماء فقط) بكفاءة وسطية 41.82%.

بهدف دراسة العلاقة بين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة إلى المحطة التجريبية والخارجة من كل حوض من الأحواض الأربعة، تم حساب معامل الارتباط بيرسون (Person) وحساب معنويته، وكانت النتائج موضحة في الجدول (4):

| | | Pearson Correlation | |
|---|---|---|---|
| Variables | N | Pearson Correlation value | p−value |
| $PO_4^{-3}$ في مدخل أحواض المحطة التجريبية | 6 | 0.936 | 0.006* |
| PO4 في مخرج الحوض الأول | 6 | | |
| $PO_4^{-3}$ في مدخل أحواض المحطة التجريبية | 6 | 0.728 | 0.101 |
| PO4 في مخرج الحوض الثاني | 6 | | |
| $PO_4^{-3}$ في مدخل أحواض المحطة التجريبية | 6 | 0.942 | 0.005* |
| $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الثالث | 6 | | |
| $PO_4^{-3}$ في مدخل أحواض المحطة التجريبية | 6 | 0.754 | 0.083 |
| $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الرابع | 6 | | |

الجدول (4) يبين معامل الارتباط بيرسون ومعنويته بين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة إلى المحطة التجريبية والخارجة من كل حوض من الأحواض الأربعة

* يوجد دلالة إحصائية عند مستوى $(p - value \leq 0.05)$

ومن الجدول (4) تبين ما يلي:

- يوجد علاقة خطية طردية قوية ذات دلالة إحصائية بين تركيز $PO_4^{-3}$ الداخل إلى أحواض المحطة التجريبية وتركيز $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الأول (عدس الماء فقط) عند مستوى الدلالة $(0.05)$ حيث أن $(p.value = 0.006 < 0.05)$ وبلغت قيمة معامل الارتباط $(R = 0.936)$ وهذا يدل على أنه كلما ازداد تركيز $PO_4^{-3}$ الداخل إلى أحواض المحطة التجريبية يزداد تركيز $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الأول (عدس الماء فقط)، والعكس صحيح.
- يوجد علاقة خطية طردية قوية ذات دلالة إحصائية بين تركيز $PO_4^{-3}$ الداخل إلى أحواض المحطة التجريبية وتركيز $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الثالث (عدس الماء + كربونات الكالسيوم) عند مستوى الدلالة $(0.05)$ حيث أن $(p.value = 0.005 < 0.05)$ وبلغت قيمة معامل الارتباط $(R = 0.942)$ وهذا يدل على أنه كلما ازداد تركيز $PO_4^{-3}$ الداخل إلى أحواض المحطة التجريبية يزداد تركيز $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الثالث، والعكس صحيح.
- لا يوجد علاقة خطية ذات دلالة إحصائية بين تركيز $PO_4^{-3}$ الداخل إلى أحواض المحطة التجريبية وكل من تركيز $PO_4^{-3}$ في مخرج الحوض الثاني (عدس الماء+ كربونات الكالسيوم + جبس) و مخرج الحوض الرابع (عدس الماء + جبس) عند مستوى الدلالة $(0.05)$ حيث أن $(p.value = 0.101, 0.083 > 0.05)$ على الترتيب.

ويفسر الارتباط بين تراكيز $PO_4^{-3}$ الداخلة والخارجة في الحوضين الأول والثالث بسبب زيادة إمكانية النبات من امتصاص $PO_4^{-3}$ من المياه مع زيادة تركيز $PO_4^{-3}$ في المياه، كذلك فيما يخص ادمصاص $PO_4^{-3}$ على الكربونات. إلا أن وجود الجبس في الحوضين الثاني والرابع كان له التأثير الغالب في تخفيض تركيز $PO_4^{-3}$ في المياه، بسبب فعاليته العالية وآلية عمله الكيميائية في إزالة الفوسفور سواءً كانت التراكيز الداخلة إلى المحطة التجريبية عالية أو منخفضة.

لم تؤثر الإضافات الكيميائية سلباً على نمو النبات حيث أنها مواد غير سامة للنبات، وبالرغم من انخفاض تركيز شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ في المياه إلا أنه بقي يغطي حاجة النبات منه، وهذا ما دلّ عليه نمو النبات بشكل جيد.

بالمشاهدة تم ملاحظة تطور نمو عدس الماء في حوض عدس الماء مع الجبس بشكل أكثر من باقي الأحواض، وتم تفسي ذلك بأن زيادة تركيز الكالسيوم في السائل المغذي لجذور النبات تسبب زيادة في نمو النبات، كذلك فإن وجود الكبريتات بحد ذاته يساعد جداً في نمو النبات [7].

وهذا ما برر زيادة نمو عدس الماء في هذا الحوض عن باقي الأحواض نتيجة تشرد الجبس إلى شوارد الكالسيوم الموجبة والكبريتات السالبة، يليه حوض الكبريتات والكربونات، مما ساهم في رفع كفاءة إزالة الفوسفور في هذه الأحواض.

**الاستنتاجات**

1-ازدياد كفاءة إزالة الفوسفور عند إضافة أملاح الكالسيوم (لا سيما الجبس مع كربونات الكالسيوم) مع استنبات عدس الماء كمعالجة ثالثية لمياه الصرف الصحي المعالجة.

2-تحقيق المواصفة المطلوبة لإلقاء مياه الصرف الصحي المعالجة في الأنهار والقنوات المائية من خلال إضافة الجبس فقط أو الجبس مع كربونات الكالسيوم مع استنبات عدس الماء كمعالجة ثالثية لمياه الصرف الصحي.

3-الانخفاض الملحوظ في التراكيز الناتجة بعد المعالجة بعدس الماء والمواد الكيميائية لما دون التركيز المطلوب في المواصفة السورية يتيح إمكانية زيادة التحميل الهيدروليكي السطحي في أحواض المعالجة إلى أن تصل التراكيز الخارجة لقيمة الواصفة السورية (6 mg/l)، مما يساهم في:

- إمكانية استخدام هذه المعالجة لتجمعات سكانية أكبر وزيادة الجدوى الفنية للمعالجة.
- تخفيض المساحة السطحية لأحواض المعالجة، مما يوفر الكلف المادية التشغيلية والاستثمارية في المحطة.

4-إن كلفة المعالجة الثالثية باستخدام كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم المائية كانت منخفضة، بسبب سعرها المنخفض مقارنةً بغيرها من المواد الكيميائية المستخدمة عالمياً، لا سيما مع توفر هذه المواد محلياً في سورية.

5-إن إضافة الجبس إلى المعالجة النباتية أثرت إيجابياً على نمو النبات وبالتالي على كفاءة إزالة شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ في هذه الأحواض.

6-ازدادت كفاءة إزالة شوارد الفوسفات $PO_4^{-3}$ بازدياد نسبة الجبس المضاف إلى المياه.

**المقترحات**

1-استخدام نبات عدس الماء مع إضافة الجبس أو الجبس مع كربونات الكالسيوم إلى مياه الصرف الصحي كمعالجة ثالثية بهدف إلقاء المياه المعالجة إلى المسطحات المائية، بسبب المردود العالي لهذه الطريقة في المعالجة.

2-استنبات عدس الماء في المياه المعالجة بسبب تخفيضه للمغذيات والعديد من المركبات، إضافة إلى إمكانية الاستفادة من النبات المحصود كسماد وعلف للحيوانات ولإنتاج الوقود الحيوي.

3-توجيه المختصين إلى استخدام تراكيز منخفضة من صيغ الفوسفات في المنظفات قدر الإمكان.

4-تحويل تصريف مياه الصرف الصحي المعالجة قدر الإمكان إلى مسطحات مائية أقل تأثراً سلبياً بهذه المياه.

5-استخدام المعالجة بعدس الماء مع الإضافات الكيميائية مع رفع نسبة المواد الكيميائية المضافة عن النسبة المستخدمة في البحث لتخفيض التراكيز الخارجة، وذلك للحصول على مياه نوعية لاستعمالات خاصة، على ألا تؤثر هذه الإضافات على الغاية من استخدام هذه المياه.

6-من المجدي أن تصرف مياه الصرف الصحي المعالجة إلى مسطحات مائية ذات أرضية غنية بكربونات الكالسيوم أو الجبس (كالأراضي الجبسية) حيث ستكون عاملاً فعالاً في إزالة الفوسفور من المياه.

**التوصيات:**

1-إجراء دراسة تبحث في مدى ديمومة فعالية كربونات الكالسيوم والجبس في إزالة الفوسفور من المياه المعالجة المحلية.

2-إجراء دراسة تبحث في حجم الرواسب المتشكلة والزمن اللازم لعملية تنظيفها.

3-دراسة كفاءة إزالة الفوسفات من مياه الصرف الصحي المحلية المعالجة ثانوياً عبر إمرارها على أسرة من كربونات الكالسيوم.

**المراجع:**

.

1- LENG, R.A., STAMBOLIE, J.H., & BELL, R.E., 1995. Duck weed a potential high protein feed resource for domestic animals and fish, Livestock Research for Rural Development, Vol.7,1- 36.
2- IQBAL, 1999- Duckweed Aquaculture Sandec, Report no. 6199, 87p.
3- HAMID, M. A., CHOWDHURY, S.D., RAZZAK, M.A. and ROY, C.R., 1993 – Effect feeding an aquait weed lemnatrisulca as partial replacement of fish meat on the performance of growing ducklings, Journal of Science of Food and Agriculture, Vol.6l(1): 137 – 139.
4- TCHOBANOGLOUS, G. BURTON,F. &STENSEL,D., 2003- Wastewater Engineering : Treatment , Disposal , and Reuse. McGraw-Hill Companies, 4 Edition, ISBN. USA, 1878p.
5- LEE, C.Y et al., 2004- Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads, Bio resource. Technol., Essex, Vol. 92(2), 173-179.
6- SMITH,P &SCOTT,J., 2005- Dictionary of Water and Waste Management. IWA, 2 Edition, London. U.K., 493p.
7- KHASAWNEH F. E., SAMPLE E. C., KAMPRATH E. J., 1976- The Role of Phosphorus in Agriculture, American Society of Agronomy, 910p.
8- SIMMONS, J. &Lyons, W., 1994- The groundwater flux of nitrogen and phosphorous to Bermuda's coastal waters, Water Resources Bulletin, Vol. 30(6), 983 – 991.
9- MC GUIRE,E., 2011- Phosphorus Cycling in the Ellison Park Wetland at the Mouth of Irondequoit Creek, Rochester, NY: A Case Study Evaluating the Movement of Phosphorus as it Transits a Coastal Wetland of Lake Ontario. Environmental Science and Ecology, New York, 110p.
10- HADAD, H.R. et al., 2006- Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment, Chemosphere, Oxford, Vol. 63(10), 1744-1753.