تقنية البناء
Building Technology

وزارة الشئون البلدية والقروية

مجلة معمارية ، هندسية فنية ، متخصصة محكمة تصدر عن وزارة الشئون البلدية والقروية

Specialized Architectural, Engineering & Technical Reviewed Magazine Issued by Ministry of Municipal & Rural Affairs.

October 2007 Issue No.12

العدد الثاني عشر - رمضان ١٤٢٨ هـ

- مدخل لإدارة الأضرار الصحية لمواد البناء وآثرها على البيئة الداخلية للمباني
  د. محمد عصام شعوط
  د. هاشم عبدالله الصالح
  السعودية

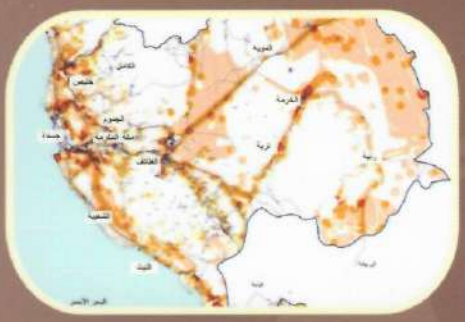
- مقترحات بدائل لكيفية تطوير أملاك وأوقاف المنطقة المركزية بمكة المكرمة دون نزع ملكيتها
  د. عمر سراج ابورزيزة
  السعودية

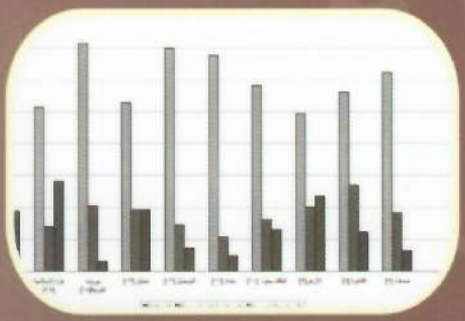
- مشروعات المواقع والخدمات كمدخل للحد من ظاهرة الإسكان العشوائي في مصر
  د. محمد عماد نور الدين
  السعودية

- أثر التطورات التقنية ومتطلبات سوق العمل على تعليم الهندسة المعمارية (حالة دراسية)
  د. محمد أحمد سلام المذحجي
  اليمن

- تحديد صلاحية المناطق للتنمية في منطقة مكة المكرمة باستخدام تقنيات نظم المعلومات الجغرافية
  د. سامي ياسين برهمين
  د. حسين محمد ابوبكر
  السعودية

- ثلاث استراتجيات لمكافحة تآكل أنابيب الصلب الحاملة لمياه الشرب المحلاة
  د. أحمد مدحت شمس الدين
  مصر





ثلاث استراتيجيات لمكافحة تآكل أنابيب الصلب الحاملة لمياه الشرب المحلاة

د. أحمد مدحت شمس الدين

المستخلص

تآكل أنابيب المياه الحاملة لمياه الشرب يؤدي إلى انهيار شبكة التوزيع، كما أنه يؤثر على الصحة العامة ويلوث البيئة ككل. ولتحسين كفاءة الأنابيب يتم تغطيتها من الداخل بطبقة من الاسمنت أو راتنج إبوكسيدي (epoxy-resins) أو القطران. هذه المواد تقلل فقط معدلات التآكل، ويلزم دعمها باستخدام تقنيات أخرى. الاتجاهات الحديثة لمكافحة مثل هذا التآكل تعتمد على التدخل من ناحية الماء وليس عن طريق الفلز. ويقدم مؤلف هذا البحث ثلاث استراتيجيات مختلفة يمكن من خلالها إيقاف التآكل بصورة شبه كاملة.

أول هذه الاستراتيجيات ترتكز على فكرة أن مياه الشرب تحتوي (أو يمكن جعلها تحتوي) على أيونات الكالسيوم والبيكربونات التي تتفاعل تحت ظروف محددة منتجة طبقة من كربونات الكالسيوم تعزل سطح الفلز عن الوسط المحيط به. وهذه الطريقة للحماية الذاتية تقوم على أساس معامل لانجلير للتشبع (Langelier Saturation Index). فالمياه التي تتميز بمعامل موجب هي مياه مانعة للتآكل وتعتبر آمنة من الناحية التآكلية.

الاستراتيجية الثانية قام مؤلف هذه الورقة بتطويرها، وتعتمد كذلك على كربونات الكالسيوم كطبقة مانعة للتآكل. إلا أن هذه الاستراتيجية تعطي أهمية خاصة لمحتوى الماء من غاز الأكسجين الذي يحدد من ناحية معدل تآكل الصلب. ومن ناحية أخرى يؤكد تعادل أيون البيكربونات التي ترسب الطبقة المانعة من كربونات الكالسيوم. وضح الباحث أن كلا العمليتين يجب أن تحدثا متزامنتين ليتم ترسيب طبقة الكربونات بطريقة متصلة ومرتبة. وبحل معادلات الانتشار المعنية، أمكن حساب تراكيز أيونات الكالسيوم والبيكربونات اللازمة لتكوين طبقة الكربونات بمعرفة محتوى الماء من الأكسجين.

تقوم الاستراتيجية الثالثة على استخدام مثبطات التآكل غير الضارة بالصحة، وتنحصر في مواد الأرثو وعديد فوسفات الصوديوم أو سيليكات الصوديوم. أجرى المؤلف مع مجموعة من معاونيه العديد من التجارب المعملية لتحديد أنسب الظروف لاستخدام تلك المثبطات. وأظهرت تلك الدراسات أن المواد المستخدمة تقوم بتثبيت كربونات الكالسيوم مع نواتج تآكل الحديد على هيئة طبقة مانعة صلدة تزداد كفاءتها مع زيادة تراكيز أيونات الكالسيوم والبيكربونات في الماء. كما أن ديمومة الطبقة المانعة تعتمد على استمرار تواجد المواد المثبطة في الماء وإن كان بتراكيز أقل عن تلك اللازمة للتكوين الأساس.

يستعرض ويناقش الباحث فوائد وحدود كل استراتيجية لوحدها على هيئة معاملات. وهي على التوالي: معامل لانجلير ومعامل الأكسجين ومعامل التآكل.

١ - المقدمة

يعتبر تآكل الأنابيب الحاملة لمياه الشرب (المياه العذبة) مشكلة عالمية لها أبعاد متعددة. فهي تؤثر على صحة الإنسان من خلال تلوث المياه ببكتريا التربة، وتسرب العديد من أيونات المعادن الثقيلة مثل الكروم والمنجنيز والرصاص وهي مواد سامة ومسرطنة. يضاف إلى ذلك أن تجمع نواتج التآكل داخل الأنابيب قد يؤدي إلى انسدادها وظهور مشاكل تشغيلية أخرى. كما أن تكاليف الصيانة والإصلاح والتغيير والتركيب وكمية المياه المهدرة، تمثل أعباء كبيرة تتحملها البلديات ومرافق المياه. يمكن الإقلال منها.

ومن الأقوال الحكيمة أن مكافحة التآكل تبدأ عند طاولة التصميم . والمهندس المختص عليه أن يكون على دراية عالية بجميع خواص المواد التي يعتزم استخدامها. فليست كل الفلزات المتاحة مناسبة لتصنيع الأنابيب. فمثلا استخدام الرصاص الذي كان في بداية القرن الماضي مقبولاً، قد أصبح اليوم ممنوعاً تماماً لأن نواتج تآكله تسبب تلفا لخلايا المخ. ومن ناحية أخرى فإن استخدام أنابيب النحاس يتم اليوم بشكل واسع في أوروبا وأمريكا واستراليا على النطاق المنزلي نظراً لخصائصها الفائقة في مقاومة التآكل. ومع هذه الاستخدام المتسع فلا زالت المراجع العلمية تقدم تقاريراً عن حالات تآكل أنابيب النحاس وخصوصاً التآكل الثقبي في المياه الساخنة وتآكل الشقوق والتآكل بالبكتريا. وهناك حلول معروفة لمثل هذه الحالات [1]. خلال

د. أحمد مدحت شمس الدين

أستاذ متفرغ للكيمياء الفيزيقية والكيمياء الكهربية وتآكل الفلزات بالمركز القومي للبحوث – الدقي – القاهرة – مصر

الخمسمائة سنة الماضية استخدمت أنابيب الحديد المصبوب (cast iron pipes) بنجاح لنقل مياه الشرب. ولم يكن أداؤها الحسن راجعاً إلى صفة تآكلية عالية بقدر ما كان بسبب السماكة الكبيرة لجدرانها [٢]. اليوم يوجد في الأسواق نوعان من الحديد الصلب. النوع الرمادي والنوع المرن. كلا المادتان لهما نفس التركيب المعدني المحتوي على حوالي ١,٧٪ من الكربون. ولكن في حين يتواجد هذا الكربون في النوع الرمادي على هيئة قشور. فإنه يأخذ الشكل الكروي في حالة النوع الآخر. مما يكسبه المرونة والاستطالة ومقاومة الصدمات. الخواص التآكلية لكلا النوعين متشابهة. حيث أنها تعتمد على المحتوى الكلي لعنصر الكربون. ولخفض سماكة جدران هذه الأنابيب يجري حالياً تغطيتها من الداخل بطبقة من القطران أو راتنج إبوكسيدي (epoxy-resins) أو الاسمنت. تثبت هذه الطبقات. في نفس مكان التصنيع باستخدام طرق الطرد المركزي. حيث تشكل حاجزاً طبيعياً بين الحديد والماء إلا أن مساميتها تسمح في النهاية بنفاذ الماء من خلالها لتبدأ عملية التآكل. تمتاز التغطية بالاسمنت بأنها تعطي وسطاً قلوياً (الرقم الهيدروجيني ١٢ - ١٣). مما يبقي الحديد في الحالة الخاملة.

تتيح عملية جلفنة الحديد طريقة أخرى لحمايته. حيث يتغير سلوك تآكل الحديد بوجود الخارصين. تؤدي عملية الجلفنة إلى تكوين طبقة فوق الحديد من أكسيد الخارصين. تتحول في وجود ثاني أكسيد الكربون إلى مركب كربونات الخارصين القاعدية [٣]. كان يُعتقد في الماضي أن الخارصين يقي الحديد من التآكل عن طريق الحماية المهبطية [٧]. إلا أنه حديثاً يفسر هذا التأثير بأنه راجع إلى تكوين مركب معقد ما بين الحديد والخارصين [٣]. وكما هو الحال مع أنابيب النحاس. فإن استخدام الحديد المجلفن يقتصر على الاستخدام المنزلي فقط. حيث أن ارتفاع سعره يحد من الاعتماد عليه في شبكات التوزيع.

مهما تكن المواد المصنوعة منها الأنابيب فلن تتآكل مالم تصبح المياه المارة بها عدوانية التأثير. وتعتمد درجة التآكل على عدة عوامل منفصلة . وإن كانت متشابكة. تتوقف على مصدر المياه. ومن أهم تلك العوامل الرقم الهيدروجيني (pH). والعسر (hardness) معبراً عنه بمحتوى الماء من أيون الكالسيوم. ودرجة القاعدية (alkalinity) معبراً عنها بالمحتوى من البيكربونات . وطبيعة وتركيز الأيونات الأخرى وتركيز غاز الأكسجين ودرجة الحرارة. كما تؤثر سرعة سريان المياه خلال الأنابيب على معدل الحث. وسوف نناقش فيما يأتي بعضاً من هذه العوامل بالتفصيل.

٢ - التطبيقات العملية والخبرية

خلال عقدين من الزمان تقريبا. ترأس المؤلف مختبر الأبحاث بدائرة الماء والكهرباء في مدينة أبوظبي وكان من ضمن مسئولياته وإختصاصاته الاهتمام بمياه الشرب المنتجة بالتقطير الحراري لمياه الخليج بطريقة البخر الوميضي متعدد المراحل (multi-stage flash evaporation). تخرج المياه المحلاة من المقطرات خالية تماماً من الأملاح عند حوالي درجة حرارة ٣٣° مئوية. وتسمى هذه المياه بالشرهة لأنها تمتص كميات كبيرة من غازي ثاني أكسيد الكربون والأكسجين. درجة حموضة المياه تتراوح بين ٥,٥ و ٦,٠ عند درجة حرارة ٢٥° مئوية ويجري خلطها بنسبة صغيرة من ماء البحر (حوالي ٤٣٠٠٠ جزء في المليون) بنسبة ٢:١٠٠٠ لتحسين جودتها. ثم يضاف إليها القليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم لتعديل رقمها الهيدروجيني ليصبح مابين ٧,٥ و ٩,١. وقد بينت التحاليل اليومية لعينات الماء وجود تفاوت واسع في مكوناتها كما يظهر من القسم (أ) في الجدول رقم (١).

النوع	أ	ب
	القيمة الفعلية	القيمة المقترحة
العسر (Ca^{2+}) (جزء في المليون)	٦ – ١٠	٧٠.٨ – ٧٧.٣
القاعدية (HCO^{3-}) (جزء في المليون)	٦ – ١٥	٨٨.٠ – ٩٦.٠
الأملاح الذائبة (جزء في المليون)	٢٠٠ – ٣٠٠	٥٠٠ – ٦٢٠
الرقم الهيدروجيني (pH)	٧.٥ – ٩.١	٧.٥ – ٨.٥٠
الأكسجين (جزء في المليون)	٥.٥ – ٦.٠	٥.٥ – ٦.٠
معامل لانجلير	- ٢.٢ إلى + ٠.٣٠	- - -

الجدول رقم (١) تحليل مياه الشرب المنتجة بالتقطير الحراري (أ) واقتراح تعديلها حسب الاستراتيجية الثانية (ب)

وبالرغم من أن القيم المعطاة في الجزء (أ) من الجدول تقع ضمن حدود مواصفات هيئة الصحة العالمية [٤]. إلا أن الشواهد بينت أن هذه النوعية من المياه لها صفات عدوانية عالية. مما يستدعي التدخل بطريقة أو أخرى للحد من خطورتها. في هذا المجال يجدر بنا أن نذكر أن الاتجاهات الحديثة لمنع التآكل تتجه إلى المعالجة من قبل السائل وليس تغيير نوعية الفلز المستخدم. وهذا الاتجاه يهتم في الأساس بالحد من درجة عدوانية الماء كما سبقت الإشارة لذلك باختصار [٥]. وسف نعرض في هذا البحث الأسس الفيزيقية والكيميائية لثلاث استراتيجيات رئيسة يمكن اللجوء إليها للوصول إلى هذا الغرض. مع ذكر منافعها وحدود استخدامها.

تآكل الحديد في المحاليل المائية معروف وموثق. فذرات الفلز تترك الشبكة البلورية وتدخل المحلول على هيئة أيونات الحديدوز بما يعرف بالتفاعل المصعدي.

$$Fe = Fe^{2+} + 2^{e-} \qquad (1)$$

وفي غياب عوامل مؤكسدة أخرى فإن الالكترونات الناتجة من التفاعل رقم (١) تستخدم في اختزال الأكسجين الذائب في الماء. فيما يمثل التفاعل المهبطي.

$$O_2 + 2H_2O + 4_{e^-} = 4OH^- \quad (٢)$$

يتفاعل كل من أيونات الحديدوز والهيدروكسيد مكونة هيدروكسيد الحديدوز

$$2Fe^{2+} + 4OH^- = 2\,Fe(OH)_2 \quad (٣)$$

والذي يتأكسد بسرعة إلى هيدروكسيد الحديديك

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \quad (٤)$$

ثم يفقد بعض الماء مكوناً صدأ الحديد البني اللون $Fe_2O_3 \times H_2O$.

٢ – ١ الاستراتيجية الأولى

٢ – ١ – ١ قاعدة العسر والقاعدية ومعامل لانجلير ومبدأ التثبيط الذاتي

وضع العالم الأمريكي (Langelier) لانجلير [١] القواعد النظرية لمبدأ التثبيط الذاتي (self inhibition) وقام بتطبيقه عملياً. ويعتمد هذا المبدأ على أنه في جميع مياه الشرب التي تحتوي (أو يمكن جعلها تحتوي) على أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) والبيكربونات (HCO_3^-)، عند قيمة خاصة من الحموضة . يمكن لأيونات البيكربونات أن تتعادل مكونة الكربونات.

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \quad (٥)$$

وتترسب كربونات الكالسيوم على سطح الفلز حالما يتم الوصول لحدود حاصل ذوبان ذلك المركب

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_{3(s)} \quad (٦)$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = k_{sp} = 4.7 \text{ to } 6.9\times10^{-9}$$ [المرجع رقم٧]

يؤدي هذا الترسيب إلى حجب الفلز عن الماء وقيامه بوظيفة مثبط مهبطي لتفاعل التآكل. هناك شرطان أساسيان يجب التأكد منهما للحصول على النتائج المرجوة :

(أ) يجب أن يكون للماء درجة الحموضة المناسبة التي تسمح بالترسيب. وعليه يجب ألا يحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون الحر والذي يؤدي إلى إزالة أيون الهيدروكسيد قبل تفاعله مع البيكربونات. يؤدي ذوبان ثاني أكسيد الكربون في الماء إلى تكون حمض الكربونيك ($CO_2 + H_2O = H_2CO_3$) وهو حمض ثنائي القاعدة يتأين على النحو التالي:

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \quad (٧)$$

والذي له :

$$k_1 = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3]$$

$$k_1 = 4.16 \times 10^{-7}$$ [المرجع رقم ٨]

وكذلك

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad (٨)$$

والذي له :

$$k_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$$

$$k_2 = 4.84 \times 10^{-11}$$ [المرجع رقم ٨]

(ب) يجب أن يحتوي الماء على كميات كافية من أيونات الكالسيوم والبيكربونات اللازمة لترسيب طبقة كربونات الكالسيوم. أي أنه يجب أن تحقق تراكيز هذه الأيونات حد حاصل الإذابة المعروف للمركب. بالتعويض عن قيمة $[CO_3^{2-}]$ من المعادلة رقم (٨) في المعادلة رقم (٦) والقيام بإعادة ترتيب الحدود نحصل على :

$$[H^+]s = [Ca^{2+}][HCO_3^-] \cdot k_2 / ks \quad (٩)$$

وإذا أخذنا اللوغاريتم للطرفين وبالضرب في (-١) يمكننا كتابة :

$$pHs = pCa^{2+} + pHCO^{3-} - pk_2 + pks \quad (١٠)$$

وهي معادلة مبسطة لما توصل إليه العالم لانجلير لحساب (pHs) الرقم الهيدروجيني للتشبع (saturation pH) اللازم للسماح لمركب كربونات الكالسيوم بالبدء بالترسيب. ويعرف معامل لانجلير للثبات I_L بأنه :

$$I_L = pH_a - pH_s \quad (١١)$$

حيث تمثل (pH_a) القيمة الحقيقية للرقم الهيدروجيني للماء. وعندما تكون قيمة (I_L) موجبة فإن ذلك يعني أن لدى الماء الاتجاه نحو ترسيب الكربونات ويطلق عليه في هذه الحالة "مكون للقشور" (scale former) وحين يكتسب المعامل I_L قيمة سالبة فإن ذلك يعني أن للماء خواص عدوانية. وعن طريق التحليل الكيميائي للماء يمكن تحديد أسباب هذه العدوانية.

في ضوء مبدأ لانجلير يمكننا أن نفهم لماذا يتفاعل عدوانيا . الماء المنتج بواسطة التحلية (الجدول رقم ١-أ). فمعدل الثبات لهذا الماء يقع على الجانب السالب. مبيناً أن الطبقة المانعة من كربونات الكالسيوم المفروض تكونها على سطح الفلز لن يكون لديها أية فرصة للثبات والبقاء. أما الحالات التي تتميز بمعدل ثبات موجب فهي قليلة ومضللة وتنتج من إضافات هيدروكسيد الصوديوم التي ترفع الرقم الهيدروجيني فوق معدله الطبيعي. إلى جانب العامل السابق فإن تراكيز أيونات الكالسيوم والبيكربونات قليلة لدرجة لا تسمح لها بتكوين طبقة متكاملة من كربونات الكالسيوم. وحتى بزيادة هذه التراكيز ثلاث مرات فإن الماء بقي على حالته عدوانياً. وقد أمكن إثبات ذلك عن طريق قياس جهد الدائرة المفتوحة للحديد. والذي كان يتجه باستمرار نحو قيم سالبة. بغض النظر عن إضافات هذه الأيونات [٩].

هناك طرق معروفة ومتبعة للتغلب على عدوانية المياه. فالحموضة الزائدة والناتجة عن ذوبان ثاني أكسيد الكربون يمكن إزالتها بطرق طبيعية مثل التهوية أو الفصل. وإذا ثبت أن هذه الطرق ليست عملية فإن الإنسان يلجأ إلى الطرق الكيميائية. والتي تشمل المعالجة بالصودا الكاوية أو أكسيد الكالسيوم أو كربونات الصوديوم. ويفضل أكسيد الكالسيوم لرخص سعره [١٠]. هناك أيضاً طريقة فعالة لإزالة الحموضة الزائدة تتلخص في تمرير الماء خلال طبقات من كسر الرخام الطبيعي. ومن مزايا هذه الطريقة أنها إلى جانب إزالتها للحموضة فإنها تؤدي إلى تشبع الماء بأيونات الكالسيوم والبيكربونات اللازمة وتقوم في نفس الوقت بتعديل درجة الحموضة إلى القيمة الطبيعية الواجب توافرها. وللتغلب على بطء عملية التعديل باستخدام كسر الرخام الطبيعي فيتم الاستعاضة عنه بالدولوميت الصناعي ($CaCO_3 + MgCO_3$)، والذي يتم تسويقه تحت مسميات عديدة. يوفر استخدام هذه المواد الصناعية سرعة المعالجة ورخص التكاليف. ومن الطرق المتبعة أيضاً لضبط مكونات الماء إضافة أكسيد الكالسيوم مع تيار من غاز ثاني أكسيد الكربون [١٠].

يجري حالياً على نطاق العالم استخدام معامل لانجلير، أو المعاملات المشابهة، [١٢،١١] للتعامل مع مياه الشرب ذات التركيب الكيميائي المتباين. ومزايا استخدام الاستراتيجية الأولى للحد من التآكل متعددة وواضحة. فالحد من التآكل يتم عن طريق أيونات طبيعية صديقة للبيئة وغير مضرة. إلا أن تطبيق هذه الاستراتيجية لا يحالفه النجاح باستمرار، فهناك حالات موثقة لمياه كان لها معامل لانجلير المناسب، أثبتت أنها عدوانية [١٤،١٣]. من المؤكد أنه في هذه الحالات تم التغاضي عن أحد العوامل المؤثرة أو معالجته بطريقة غير مرضية.

٢ – ٢ الاستراتيجية الثانية

٢ – ٢ – ١ تفاعل التآكل ومعامل الأكسجين

قام مؤلف هذا البحث [١٥] بمعالجة نواحي القصور التي تشملها نظرية لانجلير وذلك عن طريق أخذ عملية تآكل الحديد (التفاعل رقم ١) واختزال الأكسجين (التفاعل رقم ٥) ضمن تفاعلات الحد من التآكل المؤدية لترسيب كربونات الكالسيوم (التفاعل رقم ٦). ولزيادة الإيضاح فإن تفاعل ذوبان الفلز ينتج الالكترونات اللازمة لاختزال الأكسجين، وأيونات الهيدروكسيد التي تخرج من هذا التفاعل تقوم بتحويل البيكربونات إلى الكربونات التي تبدأ عملية ترسيب طبقة كربونات الكالسيوم. هذه العمليات يجب أن تتم بنفس المعدل للحصول على الطبقة المانعة بصفات جيدة تتيح لها الثبات والاستمرارية والحماية المطلوبة [١٥] [٩]. وقد تم إثبات هذه الفرضية بإجراء بعض التجارب البسيطة. فعلى سبيل المثال لم تترسب كربونات الكالسيوم حين كان الماء خالياً تماماً من الأكسجين، ونفس النتيجة أمكن الحصول عليها في غياب فلز الحديد. ففي التجربة الأولى لم تتوفر أيونات الهيدروكسيد اللازمة لمعادلة أيونات البيكربونات. أما في التجربة الثانية فقد غابت الالكترونات اللازمة لاختزال الأكسجين. وأيضاً لم تترسب كربونات الكالسيوم عند إجراء التجربة في مياه مشبعة بالأكسجين وتحتوي على أيونات الكالسيوم والبيكربونات ولكن في وجود فلز لا يتأين (بوتقة من البلاتين).

مع أن التفاعل بين أيونات الهيدروكسيد والبيكربونات والكالسيوم متزن كيميائياً فإنه لا يتم بالنسب المتعارف عليها. والسبب في ذلك هو أن انتقال الأيونات من وإلى سطح الفلز يتم خلال الانتشار في المحاليل الساكنة أو خلال تيارات الحمل في المحاليل الجارية. في كلتا الحالتين فإن انتقال المادة يلعب دوراً رئيساً. وقد أمكن تحديد الظروف التي تسمح بترسيب طبقة جيدة من كربونات الكالسيوم على أنها التي يكون فيها التدفق (flux) السالب لأيون الهيدروكسيد والمتجه إلى الخارج يعادل في القيمة ويضاد في الاتجاه التدفق الموجب (والمتجه للداخل) لأيون البيكربونات والكالسيوم [١٥]. وعليه ففي المياه الساكنة تتحكم المعادلة:

$$-[OH^-]\, D^{1/2}\,(OH^-) = [HCO_3^-]\, D^{1/2}\,(HCO_3^-) = [Ca^{2+}]\, D^{1/2}\,(Ca^{2+}) \qquad (١٢)$$

حيث تمثل الأقواس المربعة التراكيز العيارية، والحرف D معامل الانتشار للأيونات المعنية. وهناك أيضاً علاقة حدودية لحل المشكلة عند سطح الفلز وهي:

$$[OH^-]_s = 4[O_2]_s \qquad (١٣)$$

وعلى أساس هذه الاعتبارات كلها وبمعرفة أن:

$$D_{OH^-} = 5.23 \times 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$$
$$D_{HCO_3^-} = 1.16 \times 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$$
$$D_{Ca^{2+}} = 7.90 \times 10^{-6}\ cm^2s^{-1}$$

يمكننا بالحساب معرفة أن كل جزء من المليون (ppm) من الأكسجين (٣,١٢ X ١٠$^{-٥}$ بالتركيز المولاري) يحتاج إلى ١٦,٠٠ جزء من المليون من البيكربونات (٢,٢٦ X ١٠$^{-٥}$ بالتركيز المولاري) و ١٢,٨٨ جزء من المليون من الكالسيوم (٣,٢٣ X ١٠$^{-٤}$ بالتركيز المولاري) لضمان التكوين المرتب وغير المنقطع من كربونات الكالسيوم [١٥]. وعلى هذا فإن المياه الحلاة والتي تحتوي ما بين ٥,٥ إلى ٦,٠ جزء في المليون من الأكسجين يلزمها كميات أكثر من أيونات الكالسيوم والبيكربونات المضافة إليها (انظر الجدول رقم ١- ب). تم تحضير مثل هذه المياه على النطاق المعملي بإضافة كلوريد الكالسيوم وبيكربونات الصوديوم إلى الماء واختبرت على عينات من الحديد في تجارب امتدت إلى حوالي ٨٠ يوماً. في البداية تم تسجيل بعض التآكل الذي دل عليه ظهور بعض الصدأ على سطح الفلز. إلا أن هذا الصدأ اختفى بعد حوالي ثلاثة أيام ليحل محله راسب أبيض ذو صبغة بنية استمر حتى نهاية التجربة. أيضاً بقي الماء، والذي كان يتم تغييره يومياً، خالياً من أي لون. وقد بينت حسابات الديناميكا الحرارية أن الراسب المتكون ليس له تركيب محدد، وإنما يتكون من مركبات متعددة. ويمكن تفهم ذلك على أساس أن محتوى الماء من الأكسجين والأملاح غير ثابت تماماً. ويشار إلى هذا النوع من الطبقات العازلة في المراجع العلمية باسم طبقة تلمان (Tillman's Film) [١٦].

ومن الواضح أن الاستراتيجية الثانية، كما تم عرضها أعلاه، تتغلب على بعض نواحي القصور التي تقابل استخدام معامل لانجلير. فالاستراتيجية تربط تكون الطبقة العازلة بتفاعل التآكل الذي يتعرض له الحديد. وإلى جانب ذلك فهي تحدد تراكيز أيونات العسر والقاعدية على أساس محتوى الماء من الأكسجين. ولأجل ذلك فإن كاتب هذا السطور يقترح تسمية هذه الاستراتيجية بمعامل الأكسجين (O_2 -Index)، لتتمشى مع مسميات الاستراتيجيات الأخرى. وكما نلاحظ فإن المعالجة المقترحة توفر تفسيراً مقبولاً للحالات التي لها قيما موجبة من عوامل لانجلير، ومع ذلك تتفاعل على أنها مياه عدوانية. يحدث ذلك حين تكون تراكيز أيونات البيكربونات والكالسيوم في الماء أقل كثيراً عن تلك اللازمة لمعادلة جميع أيونات الهيدروكسيد الناتجة من اختزال كميات كبيرة من الأكسجين. أيضاً يجد مبدأ معامل الأكسجين (O_2 -Index) المقترح دعما قوياً في التكوين المتغير للطبقة العازلة والتي تحتوي باستمرار على بعضاً من نواتج التآكل.

٢ – ٣ الاستراتيجية الثالثة

٢ – ٣ – ١ استخدام مثبطات التآكل ومعامل التآكل

استخدام المثبطات للحد من تآكل الأنابيب الحديدية الحاملة لمياه الشرب موضوع معروف وتم اقتراحه واستخدامه من قبل

يجري حالياً على نطاق العالم استخدام معامل لانجلير، أو المعاملات المشابهة، [١٢،١١] للتعامل مع مياه الشرب ذات التركيب الكيميائي المتباين. ومزايا استخدام الاستراتيجية الأولى للحد من التآكل متعددة وواضحة. فالحد من التآكل يتم عن طريق أيونات طبيعية صديقة للبيئة وغير مضرة. إلا أن تطبيق هذه الاستراتيجية لا يحالفه النجاح باستمرار، فهناك حالات موثقة لمياه كان لها معامل لانجلير المناسب، أثبتت أنها عدوانية [١٤،١٣]. من المؤكد أنه في هذه الحالات تم التغاضي عن أحد العوامل المؤثرة أو معالجته بطريقة غير مرضية.

٢ – ٢ الاستراتيجية الثانية

٢ – ٢ – ١ تفاعل التآكل ومعامل الأكسجين

قام مؤلف هذا البحث [١٥] بمعالجة نواحي القصور التي تشملها نظرية لانجلير وذلك عن طريق أخذ عملية تآكل الحديد (التفاعل رقم ١) واختزال الأكسجين (التفاعل رقم ٥) ضمن تفاعلات الحد من التآكل المؤدية لترسيب كربونات الكالسيوم (التفاعل رقم ٦). ولزيادة الإيضاح فإن تفاعل ذوبان الفلز ينتج الالكترونات اللازمة لاختزال الأكسجين، وأيونات الهيدروكسيد التي تخرج من هذا التفاعل تقوم بتحويل البيكربونات إلى الكربونات التي تبدأ عملية ترسيب طبقة كربونات الكالسيوم. هذه العمليات يجب أن تتم بنفس المعدل للحصول على الطبقة المانعة بصفات جيدة تتيح لها الثبات والاستمرارية والحماية المطلوبة [١٥] [٩]. وقد تم إثبات هذه الفرضية بإجراء بعض التجارب البسيطة. فعلى سبيل المثال لم تترسب كربونات الكالسيوم حين كان الماء خالياً تماماً من الأكسجين، ونفس النتيجة أمكن الحصول عليها في غياب فلز الحديد. ففي التجربة الأولى لم تتوفر أيونات الهيدروكسيد اللازمة لمعادلة أيونات البيكربونات. أما في التجربة الثانية فقد غابت الالكترونات اللازمة لاختزال الأكسجين. وأيضاً لم تترسب كربونات الكالسيوم عند إجراء التجربة في مياه مشبعة بالأكسجين وتحتوي على أيونات الكالسيوم والبيكربونات ولكن في وجود فلز لا يتأين (بوتقة من البلاتين).

مع أن التفاعل بين أيونات الهيدروكسيد والبيكربونات والكالسيوم متزن كيميائياً فإنه لا يتم بالنسب المتعارف عليها. والسبب في ذلك هو أن انتقال الأيونات من وإلى سطح الفلز يتم خلال الانتشار في المحاليل الساكنة أو خلال تيارات الحمل في المحاليل الجارية. في كلتا الحالتين فإن انتقال المادة يلعب دوراً رئيساً. وقد أمكن تحديد الظروف التي تسمح بترسيب طبقة جيدة من كربونات الكالسيوم على أنها التي يكون فيها التدفق (flux) السالب لأيون الهيدروكسيد والمتجه إلى الخارج يعادل في القيمة ويضاد في الاتجاه التدفق الموجب (والمتجه للداخل) لأيون البيكربونات والكالسيوم [١٥]. وعليه ففي المياه الساكنة تتحكم المعادلة:

$$-[OH^-]\, D^{1/2}\,(OH^-) = [HCO_3^-]\, D^{1/2}\,(HCO_3^-) = [Ca^{2+}]\, D^{1/2}\,(Ca^{2+}) \qquad (١٢)$$

حيث تمثل الأقواس المربعة التراكيز العيارية، والحرف D معامل الانتشار للأيونات المعنية. وهناك أيضاً علاقة حدودية لحل المشكلة عند سطح الفلز وهي:

$$[OH^-]_s = 4[O_2]_s \qquad (١٣)$$

وعلى أساس هذه الاعتبارات كلها وبمعرفة أن:

$$D_{OH^-} = 5.23 \times 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$$
$$D_{HCO_3^-} = 1.16 \times 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$$
$$D_{Ca^{2+}} = 7.90 \times 10^{-6}\ cm^2s^{-1}$$

يمكننا بالحساب معرفة أن كل جزء من المليون (ppm) من الأكسجين (٣,١٢ X ١٠$^{-٥}$ بالتركيز المولاري) يحتاج إلى ١٦,٠٠ جزء من المليون من البيكربونات (٢,٢٦ X ١٠$^{-٥}$ بالتركيز المولاري) و ١٢,٨٨ جزء من المليون من الكالسيوم (٣,٢٣ X ١٠$^{-٤}$ بالتركيز المولاري) لضمان التكوين المرتب وغير المنقطع من كربونات الكالسيوم [١٥]. وعلى هذا فإن المياه الحلاة والتي تحتوي ما بين ٥,٥ إلى ٦,٠ جزء في المليون من الأكسجين يلزمها كميات أكثر من أيونات الكالسيوم والبيكربونات المضافة إليها (انظر الجدول رقم ١- ب). تم تحضير مثل هذه المياه على النطاق المعملي بإضافة كلوريد الكالسيوم وبيكربونات الصوديوم إلى الماء واختبرت على عينات من الحديد في تجارب امتدت إلى حوالي ٨٠ يوماً. في البداية تم تسجيل بعض التآكل الذي دل عليه ظهور بعض الصدأ على سطح الفلز. إلا أن هذا الصدأ اختفى بعد حوالي ثلاثة أيام ليحل محله راسب أبيض ذو صبغة بنية استمر حتى نهاية التجربة. أيضاً بقي الماء، والذي كان يتم تغييره يومياً، خالياً من أي لون. وقد بينت حسابات الديناميكا الحرارية أن الراسب المتكون ليس له تركيب محدد، وإنما يتكون من مركبات متعددة. ويمكن تفهم ذلك على أساس أن محتوى الماء من الأكسجين والأملاح غير ثابت تماماً. ويشار إلى هذا النوع من الطبقات العازلة في المراجع العلمية باسم طبقة تلمان (Tillman's Film) [١٦].

ومن الواضح أن الاستراتيجية الثانية، كما تم عرضها أعلاه، تتغلب على بعض نواحي القصور التي تقابل استخدام معامل لانجلير. فالاستراتيجية تربط تكون الطبقة العازلة بتفاعل التآكل الذي يتعرض له الحديد. وإلى جانب ذلك فهي تحدد تراكيز أيونات العسر والقاعدية على أساس محتوى الماء من الأكسجين. ولأجل ذلك فإن كاتب هذا السطور يقترح تسمية هذه الاستراتيجية بمعامل الأكسجين (O_2 -Index)، لتتمشى مع مسميات الاستراتيجيات الأخرى. وكما نلاحظ فإن المعالجة المقترحة توفر تفسيراً مقبولاً للحالات التي لها قيما موجبة من عوامل لانجلير، ومع ذلك تتفاعل على أنها مياه عدوانية. يحدث ذلك حين تكون تراكيز أيونات البيكربونات والكالسيوم في الماء أقل كثيراً عن تلك اللازمة لمعادلة جميع أيونات الهيدروكسيد الناتجة من اختزال كميات كبيرة من الأكسجين. أيضاً يجد مبدأ معامل الأكسجين (O_2 -Index) المقترح دعما قوياً في التكوين المتغير للطبقة العازلة والتي تحتوي باستمرار على بعضاً من نواتج التآكل.

٢ – ٣ الاستراتيجية الثالثة

٢ – ٣ – ١ استخدام مثبطات التآكل ومعامل التآكل

استخدام المثبطات للحد من تآكل الأنابيب الحديدية الحاملة لمياه الشرب موضوع معروف وتم اقتراحه واستخدامه من قبل

[١٧-٢١]. ولأسباب الصحة العامة فإن المؤكسدات القوية مثل النتريتات أوالكرومات غير مسموح باستخدامها. لذلك فإن الاختيار محدود ما بين الأورثوفوسفات وعديد الميتا فوسفات. إما منفردة [١٧] أو مخلوطة بأملاح الخارصين [١٨]. وأيضاً تستخدم سليكات الصوديوم المائية لنفس الغرض. وكما هو الحال مع كربونات الكالسيوم فإن المواد المذكورة تعمل كمثبطات مهبطية وتنتج رواسب سميكة نسبياً على سطح الفلز. في غالبية الأحوال تحتوي هذه الرواسب على نواتج تآكل الحديد إلى جانب كميات متغيرة من كربونات الكالسيوم. ويعتمد تكون راسب جيد واستمرارية عمله بكفاءة على عدد من المتغيرات التي يجب أن تُفهم جيداً مع وجوب التحكم فيها بدقة. كما وضحنا سابقا. فإن للأكسجين دوراً مزدوجاً في عمليات التآكل والتثبيط. فمن ناحية فهو يساعد على تأكسد الفلز. ومن ناحية أخرى فإن نواتج اختزاله (أيونات الهيدروكسيد) تساهم في تكوين كربونات الكالسيوم. ومن المهم أن يعي الإنسان أن الأكسجين الذائب في الماء المقطر ليس له تأثير يُذكر في عمليات التآكل عند درجات الحرارة العادية (من صفر حتى ٤٠ درجة مئوية). إلا أن الصورة تختلف تماماً عن تواجد أملاح متباينة حيث تصبح المياه شديدة العدوانية [٢٢]. فهذه الأملاح تخفض من المقاومة الكهربية للماء وتتيح لتيارات التآكل الانتشار إلى مساحات واسعة من سطح الفلز. ويزداد هذا التأثير بزيادة تركيز الأملاح. كما أن لدرجة حموضة المياه تأثير لا يستهان به على عملية الحد من التآكل فهي تتحكم في نوعية ومعدل التآكل وتؤثر على سلوك المواد المثبطة وتحدد الثبات الكيميائي للطبقة المانعة [٢٠]. وأخيراً وليس آخراً فإن تأثير الحرارة على عمليات التآكل والحماية منه يجب تفهمها جيداً. فخلال أشهر الصيف الحارة في بلدان الخليج. قد ترتفع درجة الحرارة في شبكات التوزيع لتصل إلى ما يقرب من ٥٠ درجة مئوية. مما يؤدي إلى ارتفاع معدلات التآكل وفقدان مواد الإضافة لتأثيرها المنشود [٢٣].

نظراً لتعارض نتائج الباحثين في مجال تثبيط التآكل وعدم تطابقها معاً. فقد قمنا بإجراء دراسات موسعة على استخدام مواد أورتوفوسفات الصوديوم وسداسي ميتافوسفات الصوديوم وسليكات الصوديوم المائية تحت ظروف عمل واسعة [٢٤]. وتمت هذه الدراسات على عينات ممثلة من الصلب باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي (linear polarization)[٢٥]. حيث تم حساب قيمة مقاومة الاستقطاب (R_p) حسب المعادلة :

حيث يمثل الحد (ΔE) مقدار الإزاحة عن جهد التآكل الحر نتيجة

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2.3\, i_{corr}} \cdot \frac{\beta c\, \beta a}{\beta c + \beta a} \qquad (١٤)$$

لمرور تيار كهربي ضعيف بقيمة (Δi). في حين يمثل الحد (i_{corr}) مقدار تيار التآكل معبراً عنه بالأمبير / سم². أما الحدين ($b\beta a$) و ($b\beta c$) فهما قيمتي ميل الرسوم البيانية لمعادلات تافل (Tafel plots) المهبطية والمصعدية. على التوالي. ويتم حساب معدل التآكل (C_R) معبرا عنه بالجزء من الألف من البوصة للسنة (mpy) حسب المعادلة:

$$CR = 1.24 \times 10^7 \times i_{corr} \times We / d \qquad (١٥)$$

حيث إن الحدين We و d هما المكافيء الكهروكيميائي وكثافة الفلز على التوالي. وتحسب النسبة المئوية للتثبيط وفق المعادلة

$$Inhibition = (C_R)_{inh} - (C_R)_{free} \times 100 / (C_R)_{free} \qquad (١٦)$$

ولاستخدام نظام تسمية موحد. نقترح تسمية هذه الطريقة بمعامل التآكل (Corrosion Index). صممت التجارب العملية السابقة [٢٤] للحصول على إجابات محددة لموضوع منع التآكل بواسطة المواد المضافة.

٣ - تحليل ومناقشة النتائج

عند تحليل النتائج التي حصلنا عليها أمكن استخلاص المعلومات الأساسيات التالية :

١ - خفضت المواد الثلاث المضافة. المذكورة أدناه. معدلات تآكل الحديد في مياه الشرب الموصوفة في الجدول رقم (١- أ). واعتمدت درجات التثبيط . والتي لم تصل في أية حالة إلى ١٠٠٪. على نوع وتركيز المادة المضافة المستخدمة. وقد أمكن الوصول إلى كفاءة منع تصل إلى حوالي ٣٣٪ عند استخدام مادتي الأورثو والبولي فوسفات بتركيز ٢ جزء في المليون. أما في حالة استخدام مادة سليكات الصوديوم. فقد حصلنا على كفاءة تقارب ٤٧٪ عندما كان تركيز المادة المضافة ١٦ جزء في المليون.

٢ - ظهر أن تواجد الأكسجين في الماء أساسي. ولما كانت المواد المضافة لا تحتاج إلى الأكسجين في تفاعلاتها. فإن تطلب وجود الأكسجين كان للمعاونة في تفاعل التآكل. وعليه فمن المعقول افتراض أن المثبطات الثلاثة تعمل على أساس تجميع ولصق هيدروكسيد الحديديك الجيلاتيني فوق سطح الفلز على هيئة طبقة متماسكة عازلة.

٣ - تحسن أداء المواد الثلاثة المضافة كثيراً عند زيادة محتوى الماء من أيونات البيكربونات والكالسيوم. وهذا يعطي سنداً قوياً لفكرة أن الطبقة المانعة تحتوي على كميات من كربونات الكالسيوم بكميات تتناسب مع تواجد مكوناتها في الماء.

٤ - كان ثبات الطبقة المانعة من الأساسيات الواجب تحديدها. وعليه فقد أجريت تجارب على عينات من الصلب في مياه تحتوي على كميات من المثبطات تكفي للحصول على أعلى نسبة تثبيط. وعند الوصول إلى هذه الحالة نقلت عينات الحديد إلى مياه خالية من المثبطات. وجري تتبع معدلات تآكلها يومياً. وقد لوحظ أن درجة منع التآكل تهبط باستمرار لتصل للقيم غير المثبطة في حدود ٩ إلى ١١ يوماً. وبإعادة التجارب في مياه أكثر توازنا. امتدت الأزمنة اللازمة للرجوع إلى حالة التآكل العام. ويرجع هذا السلوك إلى تحسن في نوعية الطبقة المانعة من جهة وإلى خفض عدوانية المياه من ناحية أخرى.

٥ - على ضوء النتائج أعلاه. فمن الأهمية معرفة مدى إمكانية تمديد فاعلية الطبقة العازلة إلى ما لا نهاية في حالة استخدام تراكيز من المواد المضافة. أقل من تلك اللازمة لتكوين الطبقة في المرة الأولى. وعلى هذا الأساس أجريت تجارب على عينات من الحديد تم تكوين الطبقات العازلة عليها مسبقاً. حيث نقلت هذه

العينات إلى مياه تحتوي على جزء واحد في المليون من كل من مادتي أورثوفوسفات وعديد الفوسفات. وعلى ٤ أجزاء في المليون من مادة سيليكات الصوديوم. وكان يتم تغيير هذه المياه يومياً مع تعيين معدلات التآكل بالطريقة المتبعة بصفة دورية. وجد أنه في حالة استخدام مواد الفوسفات السداسية وسيليكات الصوديوم بقيت فاعليات التآكل دون تغيير لمدة ١٥ يوماً (نهاية التجربة). أما في حالة الأرثوفوسفات فقد ارتفع معدل التثبيط من ٣٣٪ إلى ٦٠٪. وبينت هذه النتائج بما لا يدع مجالاً للشك أن تخفيض تراكيز المواد المضافة من الناحية العملية يساعد في إبقاء الطبقة المثبطة (بتكاليف أقل). كما تشير إلى الخصائص المميزة للطبقة العازلة التي جرى تكوينها في محاليل الأرثوفوسفات.

٦ - لاستخدام مثبطات التآكل فوائد أخرى متعددة، إضافة إلى الحد من التآكل. أحد هذه الفوائد هو إمكانية معالجة الأسطح المتآكلة فعلاً حيث تقوم المواد المضافة بربط، أجزاء نواتج التآكل وغير المستقرة، على هيئة طبقة متماسكة صلدة تعزل الفلز عن المحلول المحيط به. ومن الواضح أن ذلك يغني عن عمليات تنظيف السطح المملة، التي تجرى عادة قبل تطبيق المثبط، وتكلف الكثير من الوقت والجهد. أيضاً هناك إمكانية استخدام أكثر من مادة مضافة في نفس الوقت، والتي تعرف باسم التقوية (synergism). للانتفاع من هذه الطريقة تجري إضافة كل واحد من المثبطين بكمية تحقق الحصول على فاعلية تثبيط، محددة. والمجموع الكلي لتأثير المادتين يفوق المجموع الجبري لدرجة المنع لكل مادة على حدة. وبالرغم من أننا لم نستخدم هذه الطريقة في حالة الأنابيب الحاملة للماء، إلا أن نجاحها تم إثباته في دراسة مماثلة [٢٦] لحماية تآكل خزان فولاذي لمياه محلاة تستخدم لمكافحة الحريق.

٧ - لا تشكل المثبطات الثلاثة السالفة الذكر أية خطورة على الصحة العامة للإنسان، فهي آمنة. إلا أن استخدام مركبي الفوسفات قد يؤدي إلى زيادة كبيرة في معدلات نمو الطحالب (Algae)، نظراً لاعتمادها على هذا العنصر في بنيتها الغذائية. يمكن إزالة (Algae) من مياه الشرب من خلال التعقيم بمادة الكلور، وهذا يحدث على حساب محتوى الماء من الكلور المتبقي، الذي يجب الحفاظ عليه ثابتاً. قد ينتج من تفاعل الكلور مع الطحالب مركبات ثلاثية هالوجينية الميثان (Trihalomethanes). من أجل هذا كله يجب الاهتمام بعملية إضافة الكلور إلى الماء، آخذين في الاعتبار تأثيرها على خصائص الطبقات المانعة [١٥].

٤ - الخلاصة

كما هو واضح من البحث المقدم، فليس هناك طريقة قياسية وحيدة لمعالجة مشكلات تآكل الأنابيب. فكل حالة يجب أن تدرس على حدة. يجب على مهندس التآكل وكيميائي المياه العمل معاً لاختيار أنسب السبل الواجب اتباعها. كذلك يجب متابعة معدلات التآكل ونوعية المياه في شبكات التوزيع وفق برنامج محدد ومعتاد. ومن خلال تحليل نواتج التآكل المحتجزة في الأماكن الضيقة سوف تتضح طبيعة عملية التآكل الحادث. وفي الختام فإننا نوصي بفحص الأنابيب من الداخل كلما أتيحت الفرصة لذلك، وتعتبر من الأمور التي يجب عدم التغاضي عنها.

المراجع

1) I.L. Nuttall, in Corrosion and Related Aspects For Potable Water Supplies, P. McIntyre and A.D. Mercer, Ed., Institute of Materials (England) (1993) pp 65.

2) G. Gedge, in Corrosion and Related Aspects For Potable Water Supplies, P. McIntyre and A.D. Mercer, Ed., Institute of Materials (England) (1993) pp 18.

3) C.L. Kruse, Werkstoffe u. Korrosion, 26 (1975) 454; C.L. Kruze, W. Friehe and W. Schwenk, Werkstoffe u. Korrosion, 39 (1988) 12.

4) WHO Guidelines for Drinking Water Quality, vol I, WHO Pub. (Geneva) (1984).

5) A.M. Shams El Din and T.M.H. Saber, Paper presented before the First Gulf Water Conference, October (1992).

6) M.A. Langelier, I. AWWA., 28 (1936) 500.

7) W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.I.) (1964) p 319.

8) W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.I.) (1964) p 135.

9) A.M. Shams El Din, E.A. El Sum and E.Y. El Roubi, 10th Intern. Cong. Metallic Corrosion, Madras (India), November 1987, pp 2449.

10) Degremont, Water Treatment Handbook, vol I, Lavoisier Pub. (paris) (1991) pp 271.

11) W.I. Ryzner, I. AWWA., 36 (1944) 472.

12) D.H. Caldwell and W.B. Lawrence, Ind. Eng. Chem., 45 (1951) 353.

13) R.A. Pisigan and J.E. Singley, Materials Performance, 24 (1985) 26.

14) R.A. Pisigan and J.E. Singley, I. AWWA., 77 (1985) 76.

15) A.M. Shams El Din, Desalination, 60 (1986) 88.

16) Degremont, Water Treatment Handbook, vol I, Lavoisier Pub. (paris) (1991) p 425.

17) G.L. Illig, I. AWWA., 49 (1957) 805.

18) I.P. Kleber, I. AWWA., 57 (1965) 783.

19) H. Ludwig and M. Hetschel, Desalination, 58 (1986) 135.

20) G.B. Hatch, in Corrosion Inhibitions, C.C. Nathan Ed., NACE Publ. (1973) 114.

21) Water Quality and Control, AWWA Publ., 3rd Ed. (1971) 308.

22) G.B. Hatch and O. Rice, I. AWWA., 51 (1959) 719.

23) H.L. Shuldener, Corrosion (NACE) 10 (1954) 85.

24) A.M. Shams El Din, T.M.H. Saber and A.H. Salem, 5th Middle East Corrosion Conf. (Bahrain) October (1991).

25) M. Stern and A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104 (1959) 56.

26) A.M. Shams El Din and E.A. El Sum, Meteaux, 64 (1988) 59.